

# 圧電体デバイス、液体吐出ヘッド、強誘電体デバイス及び電子機器並びにこれらの製造方法

## 発明の背景

### 技術分野

本発明は圧電体膜乃至強誘電体膜とこれを挟んで配置される一対の電極を備えた圧電体デバイス、強誘電体デバイス、これらデバイスを備えた液体吐出ヘッド及び電子機器に係り、特に、優れた配向性を有する圧電体膜又は強誘電体膜を備えた圧電体デバイス等に関する。

### 関連技術

圧電体デバイス乃至強誘電体デバイスに用いられる圧電体膜又は強誘電体膜として、ペロブスカイト型結晶構造を有し、化学式 $ABO_3$ で示すことのできる複合酸化物が知られている。例えばAには鉛(Pb)、Bにジルコニウム(Zr)とチタン(Ti)の混合を適用したチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が知られている。

この圧電体膜又は強誘電体膜の特性向上のため、結晶配向を所望の向きに揃える試みが種々行われている。特に、三次元方向のすべてに配向方位が揃った面内配向の圧電体膜又は強誘電体膜を得ることが望まれている。

酸化物超伝導体の分野では、イオンビームアシスト法による面内配向膜の形成が提案されている(特開平6-145977号)。

## 発明の概要

しかし、面内配向の圧電体膜又は強誘電体膜を効率よく得ることは困難であった。

本発明は、面内配向の圧電体膜又は強誘電体膜を備えた圧電体デバイス又は強誘電体デバイスを効率良く製造する方法を提供することを目的とする。

本発明による圧電体デバイスの製造方法、液体吐出ヘッドの製造方法及び液体吐出装置の製造方法の第1の態様では、基板の上に下部電極を形成し、前記下部電極上にイオンビームアシスト法で圧電体膜を形成し、前記圧電体膜上に上部電

極を形成する。特に圧電体膜は、PZT、BST又はリラクサ材料を含むことが好ましい。

第2の態様では、圧電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行によって圧電体膜を形成する工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射する。特に、ゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行を複数回繰り返すことによって形成し、前記イオンビームの照射は、前記プロセスのうち第1回のプロセスで行うことが好ましい。また、第1回のプロセスのみで行っても良い。また、イオンビームの照射は、前記脱脂の後、前記焼成の前に行うか、焼成中に行うことが好ましい。

第3の態様では、基板の上にイオンビームアシスト法で下部電極を形成し、前記下部電極上に圧電体膜を形成し、前記圧電体膜上に上部電極を形成する。前記圧電体膜は、前記下部電極上にエピタキシャル成長によって形成することが好ましい。

第4の態様では、少なくとも一部にイオンビームアシスト法を用いることで基板上に中間膜を形成し、前記中間膜上に下部電極を形成し、前記下部電極上に圧電体膜を形成し、前記圧電体膜上に上部電極を形成する。特に第4の態様では、前記中間膜のうち下部電極側の部分の形成に、イオンビームアシスト法を用いる。

第5の態様は、少なくとも一部にイオンビームアシスト法を用いることで基板上に中間膜を形成する点で第4の態様と共通する。特に第5の態様では、基板上に、イオンビームアシスト法で中間膜第1層を形成し、前記第1層上に中間膜第2層を形成することで前記中間膜を形成する。前記中間膜の第1層上にエピタキシャル成長によって前記第2層が形成されることが望ましい。

第4の態様及び第5の態様においては、前記中間膜上に前記下部電極がエピタキシャル成長によって形成され、前記下部電極上に前記圧電体膜がエピタキシャル成長によって形成されることが望ましい。

第6の態様では、イオンビームアシスト法で面内配向の第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、によって、中間膜を形成する。中間膜上には、前記下部電極及び前記圧電体膜を順

次エピタキシャル成長によって形成することが望ましい。

第7の態様では、イオンビームアシスト法で第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、によって、下部電極を形成する。前記下部電極上に、圧電体膜をエピタキシャル成長させることにより形成することが望ましい。

第8の態様では、イオンビームアシスト法で第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、によって、圧電体膜を形成する。イオンビームアシストを止めて堆積を継続しても、第1層の結晶構造の影響を受けて第2層の堆積が行われるので、第2層の結晶配向も所望の向きに揃えることができる。

第9の態様では、中間膜の形成前に当該中間膜の被形成面にイオンビームを照射する。中間膜の被形成面には、結晶面が一定の方向を向いた結晶が残るので、中間膜、下部電極及び圧電体膜の結晶配向を所望の向きに揃えることができる。イオンビームの照射後、中間膜、下部電極及び圧電体膜を順次エピタキシャル成長させることにより形成することが望ましい。

第10の態様では、下部電極の形成前に当該下部電極の被形成面にイオンビームを照射する。下部電極の被形成面には、結晶面が一定の方向を向いた結晶が残るので、下部電極及び圧電体膜の結晶配向を所望の向きに揃えることができる。イオンビームの照射後、下部電極及び圧電体膜を順次エピタキシャル成長させることにより形成することが望ましい。

第11の態様では、圧電体膜の形成前に当該圧電体膜の被形成面にイオンビームを照射する。圧電体膜の被形成面には、結晶面が一定の方向を向いた結晶が残るので、圧電体膜の結晶配向を所望の向きに揃えることができる。イオンビームの照射後、圧電体膜をエピタキシャル成長させることにより形成することが望ましい。

本発明の強誘電体デバイスの製造方法、強誘電体メモリの製造方法及び電子機器の製造方法の第1の態様では、基板の上に下部電極を形成し、前記下部電極上にイオンビームアシスト法で強誘電体膜を形成し、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する。

第2の態様では、強誘電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行によって強誘電体膜を形成する工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射する。

第3の態様では、基板の上にイオンビームアシスト法で下部電極を形成し、前記下部電極上に強誘電体膜を形成し、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する。

第4及び第5の態様では、少なくとも一部にイオンビームアシスト法を用いることで基板上に中間膜を形成し、前記中間膜上に下部電極を形成し、前記下部電極上に強誘電体膜を形成し、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する。

第6の態様では、イオンビームアシスト法で面内配向の第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、によって、中間膜を形成する。

第7の態様では、イオンビームアシスト法で第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、によって、下部電極を形成する。

第8の態様では、イオンビームアシスト法で第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、によって、強誘電体膜を形成する。

第9の態様では、中間膜の形成前に当該中間膜の被形成面にイオンビームを照射する。

第10の態様では、下部電極の形成前に当該下部電極の被形成面にイオンビームを照射する。

第11の態様では、圧電体膜の形成前に当該圧電体膜の被形成面にイオンビームを照射する。

本発明の圧電体デバイス、液体吐出ヘッド及び液体吐出装置の第1の態様では、基板の上に、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してあり、前記圧電体膜はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜であることを特徴とする。

第2の態様では、圧電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行によって圧電体膜を形成する工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射することで、圧電

体膜が形成されている。

第3の態様では、下部電極がイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜であることを特徴とする。

第4及び第5の態様では、中間膜の少なくとも一部がイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜であることを特徴とする。

第6の態様では、中間膜が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えることを形成する。

第7の態様では、下部電極が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えることを形成する。

第8の態様では、圧電体膜が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えることを形成する。

第9の態様では、中間膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されていることを特徴とする。

第10の態様では、下部電極の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されていることを特徴とする。

第11の態様では、圧電体膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されていることを特徴とする。

本発明の強誘電体デバイス、強誘電体メモリ及び電子機器の第1の態様では、基板の上に、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してあり、前記強誘電体膜はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜であることを特徴とする。

第2の態様では、強誘電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行によって強誘電体膜を形成する工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射することで、強誘電体膜が形成されている。

第3の態様では、下部電極がイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜であることを特徴とする。

第4及び第5の態様では、中間膜の少なくとも一部がイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜であることを特徴とする。

第6の態様では、中間膜が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えることを形成する。

第7の態様では、下部電極が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えることを形成する。

第8の態様では、強誘電体膜が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えることを形成する。

第9の態様では、中間膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されていることを特徴とする。

第10の態様では、下部電極の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されていることを特徴とする。

第11の態様では、圧電体膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されていることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

##### 【図1】

本発明の強誘電体デバイスであるキャパシタの断面図である。

##### 【図2】

本発明の第1実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

##### 【図3】

本発明の第2実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

##### 【図4】

本発明の第3実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図

である。

【図 5】

本発明の第 4 実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図 6】

本発明の第 5 実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図 7】

第 5 実施形態により製造した強誘電体デバイスにおける下部電極 ( $\text{SrRuO}_3$ ) の XRD による反射強度を示すグラフである。

【図 8】

第 5 実施形態により製造した強誘電体デバイスにおける強誘電体膜 (PZT) の XRD による反射強度を示すグラフである。

【図 9】

本発明の第 6 実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図 10】

本発明の第 7 実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図 11】

本発明の第 8 実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図 12】

本発明の第 9 実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図 13】

本発明の第 10 実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図 14】

本発明の第1実施形態による強誘電体デバイスの製造方法を説明するための図である。

【図15】

本発明の第1実施形態による圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドの実施形態を示す断面図である。

【図16】

第1実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図17】

第2実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図18】

第3実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図19】

第4実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図20】

本発明の第5実施形態による圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドの実施形態を示す断面図である。

【図21】

第5実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図22】

第6実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図23】

第7実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。



【図 2 4】

第 8 実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図 2 5】

第 9 実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図 2 6】

第 10 実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図 2 7】

第 11 実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明するための図である。

【図 2 8】

本発明の強誘電体メモリの実施形態を模式的に示す平面図である。

【図 2 9】

図 2 8 中の A-A 線断面図である。

【図 3 0】

本発明の第 1 実施形態による液体吐出ヘッドであるインクジェット式記録ヘッドの実施形態を示す分解斜視図である。

【図 3 1】

本発明の第 5 実施形態による液体吐出ヘッドであるインクジェット式記録ヘッドの実施形態を示す分解斜視図である。

【図 3 2】

本発明の液体吐出装置であるインクジェットプリンタの実施形態を示す概略図である。

好適な実施形態の説明

< 1. 強誘電体デバイスの構成 (1) >

図 1 は、本発明の強誘電体デバイスであるキャパシタの断面図である。まず、

第1実施形態の強誘電体デバイスであるキャパシタ200について説明する。

第1実施形態によるキャパシタ200は、基板11と、基板11上に設けられた中間膜第1層であるアモルファス状態の絶縁層15と、絶縁層15上に形成された中間膜第2層であるバッファ層12と、このバッファ層12上に形成された下部電極13と、その上の所定領域に設けられた強誘電体膜24と、強誘電体膜24上に設けられた上部電極25とを有している。特に本実施形態では、強誘電体膜24が、イオンビームアシスト法で形成されている。

#### <1-1. 基板>

基板11は、下部電極13等を支持する機能を有するものであり、平板状をなす部材で構成されている。この基板11には、その表面（図1中、上側）にアモルファス状態の絶縁層15が形成されている。絶縁層15は、基板11と一体的に形成されたもの、基板11に対して固着されたもののいずれであってもよい。

基板11としては、例えば、Si基板、SOI (Si on Insulator) 基板等を用いることができる。この場合、その表面が自然酸化膜又は熱酸化膜であるSiO<sub>2</sub>膜で覆われているものを用いることができる。すなわち、この場合、これらの自然酸化膜又は熱酸化膜が絶縁層15を構成する。

また、絶縁層15は、SiO<sub>2</sub>の他、例えば、窒化珪素、窒化酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの各種金属材料等で構成することもできる。例えば、1000nmのSiO<sub>2</sub>と400nmのZrO<sub>2</sub>の二層構造とする。

このような絶縁層15は、例えば、熱CVD、プラズマCVD、レーザーCVD等の化学蒸着法（CVD）、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理蒸着法（PVD）、スパッタリーフロー、Si基板表面の熱酸化等により形成する。

また、基板11そのものが、アモルファス状態の物質で構成され絶縁性を備えていてもよい。この場合、基板11としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリ（4-メチルペンテン-1）、アイオノ

マー、アクリル系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、ブタジエンスチレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリシクロヘキサントレフタレート（PCT）等のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、芳香族ポリエステル（液晶ポリマー）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、その他フッ素系樹脂、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、トランスポリイソプレン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系等の各種熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコン樹脂、ポリウレタン等、またはこれらを主とする共重合体、ブレンド体、ポリマーアロイ等の各種樹脂材料、または、各種ガラス材料等で構成される基板を用いることができる。

これらのSi基板、SOI基板、各種樹脂基板、各種ガラス基板等は、いずれも、汎用的な基板である。このため、基板11として、これらの基板を用いることにより、強誘電体デバイスの製造コストを削減することができる。

基板11の平均厚さは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ 程度であるのが好ましく、 $100\sim600\mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。基板11の平均厚さを、前記範囲内とすることにより、強誘電体デバイスは、十分な強度を確保しつつ、その薄型化（小型化）を図ることができる。

#### <1-2. バッファ層>

絶縁層15上には、好ましくは薄膜よりなるバッファ層12が形成されている。バッファ層12を設けることにより、絶縁層15と下部電極13との優れた接合性（密着性）を得ることができる。但し、本実施形態ではバッファ層12は必須

ではない。

このようなバッファ層12の組成は、例えば、イットリア安定化ジルコニア、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ などのフルオライト構造化合物、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などの希土類酸化物c型、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、ダイヤモンド、アルミナ等の高ヤング率及び高靱性材料、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ などの遷移金属酸化物、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ などの絶縁性複合酸化物、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaSrCuO}_4$ 、 $\text{LaCaMnO}_3$ などの導電性複合酸化物、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ などのNaCl構造化合物が好ましい。

フルオライト構造化合物としては、特に、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 及びこれらの固溶体が好ましい。このようなフルオライト構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

NaCl構造化合物としては、特に、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{NiO}$ 及びこれらの固溶体が好ましい。このようなNaCl構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

バッファ層12は、例えば、立方晶(100)配向、立方晶(110)配向、立方晶(111)配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、立方晶(100)配向であるのが好ましい。バッファ層12を立方晶(100)配向とすることにより、バッファ層12の平均厚さを比較的小さくすることができる。このため、例えば $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ のような潮解性を示すNaCl構造の金属酸化物でバッファ層12を構成する場合であっても、製造時および使用時に空気中の水分で劣化するという不都合を好適に防止して、実用可能な強誘電体デバイスとすることができる。

このような観点からは、バッファ層12は、できるだけ薄く形成するのが好ましく、具体的には、その平均厚さが10nm以下であるのが好ましく、5nm以下であるのがより好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

また、このようにバッファ層12の平均厚さを小さくすることにより、例えば強誘電体メモリを作製する場合において、この強誘電体メモリのデザインルールの微細化に伴って必要となる薄型(例えば10nmオーダー厚)のキャパシタを

作製することができるという利点もある。

#### < 1-3. 下部電極 >

基板 11 上には、下部電極 13 が形成されている。

この下部電極 13 の組成は、導電性を有するものであれば特に限定されないが、Pt や Ir などの金属材料で構成することが望ましい。例えば、最下層から Ir を含む層 / Pt を含む層 / Ir を含む層の層構造としてもよく、Ir を含む層 / Pt を含む層、または Pt を含む層 / Ir を含む層なる 2 層構造でもよい。また、Ir を含む層のみで構成しても良い。

また、下部電極と基板との間に、双方の層を密着するような金属、好ましくは、チタンまたはクロムからなる密着層（図示しない）を設けてもよい。密着層は、圧電体素子の設置面への密着性を良くするために形成するものであり、当該密着性が確保できる場合には形成しなくてもよい。例えば、20 nm 厚の Ti / 20 nm 厚の Ir / 140 nm 厚の Pt という層構造で下部電極を構成する。

また、下部電極 13 の組成は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むものでもよい。この場合、好ましくはペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするものである。

ペロブスカイト構造を有する金属酸化物としては、例えば、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{BaRuO}_3$ 、 $\text{SrVO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_x$ 、または、これらを含む固溶体等が挙げられるが、特に、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{BaRuO}_3$ 、または、これらを含む固溶体のうちの少なくとも 1 種であるのが好ましい。これらのペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、導電性や化学的安定性に優れている。このため、下部電極 13 も、導電性や化学的安定性に優れたものとすることができる。

また、下部電極 13 の平均厚さは、特に限定されないが、10 ~ 300 nm 程度とするのが好ましく、50 ~ 150 nm 程度とするのがより好ましい。これにより、下部電極 13 は、電極としての機能を十分に発揮することができるとともに、強誘電体デバイスの大型化を防止することができる。

#### < 1-4. 強誘電体膜 >

この下部電極13上には、強誘電体膜24がイオンビームアシスト法により面内配向に形成されている。

これにより、キャパシタ200は、例えば残留分極が増大、抗電界が低減等する。すなわち、キャパシタ200は、各種特性が向上する。このため、このようなキャパシタ200を用いて強誘電体メモリを作製した場合には、かかる強誘電体メモリをヒステリシス曲線の角型性に優れたものとすることができる。

強誘電体膜24は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、正方晶(001)配向であるもの、菱面体晶(100)配向であるもの、立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しているもの、擬立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しているもの、のいずれであってもよいが、特に、正方晶(001)配向であるものが好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、例えば、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT)、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$  (PLZT)、 $(Ba, Sr)TiO_3$  (BST)、 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $Pb(Zn, Nb)O_3$  (PZN)、 $Pb(Mg, Nb)O_3$  (PMN)、 $PbFeO_3$ 、 $PbWO_3$  のようなペロブスカイト構造の金属酸化物、 $SrBi_2(Ta, Nb)_2O_9$ 、

$(Bi, La)_4Ti_3O_{12}$  のようなBi層状化合物、または、これらを含む固溶体(PMN-PT、PZN-PT等)が挙げられるが、これらの中でも、特に、イオンビームアシスト法による面内配向膜の形成に適しかつ良好な特性を有するものとして、PZT、BST、または、PMN-PT、PZN-PT等のリラクサ材料が好ましい。更に、 $Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体P

$MN_y-PZT_{1-y}$ を含むことが望ましい。これにより、キャパシタ200は、各種特性が特に優れたものとなる。

また、強誘電体膜24の平均厚さは、特に限定されないが、50～300nm程度であるのが好ましく、100～200nm程度であるのがより好ましい。強誘電体膜24の平均厚さを、前記範囲とすることにより、キャパシタ200の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得るキャパシタ200とすることができる。

#### <1-5. 上部電極>

強誘電体膜24上には、櫛歯状（または帯状）をなす上部電極25が形成されている。

この上部電極25の構成材料としては、例えば、Pt、Ir、Au、Ag、Ru、または、これらを含む合金等のうちの、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、上部電極25の平均厚さは、特に限定されないが、10～300nm程度であるのが好ましく、50～150nm程度であるのがより好ましい。

#### <2. 強誘電体デバイスの製造方法（1）>

次に、このような強誘電体デバイスであるキャパシタ200の第1実施形態による製造方法について、図2を参照しつつ説明する。

以下に示すキャパシタ200の製造方法は、絶縁層15上にバッファ層12を形成する工程（バッファ層形成工程）及び下部電極13を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極13上に強誘電体膜24を形成する工程（強誘電体膜形成工程）と、強誘電体膜24の一部を除去する工程（下部電極取出工程）と、強誘電体膜24上に上部電極25を形成する工程（上部電極形成工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

まず、絶縁層15を有する基板11を用意する。この基板11には、厚さが均一で、たわみや傷のないものが好適に使用される。絶縁層15を形成する方法については前述の通りである。

##### [1A] バッファ層形成工程

まず、絶縁層15上に好ましくはバッファ層12を形成する。このバッファ層

1'2は形成しなくてもよく、形成方法も特に限定されないが、例えば、スパッタ法、CVD法、MOCVD法、レーザーアブレーション法など、公知の薄膜形成法によって形成することができる。

#### 〔2A〕下部電極形成工程

次に、絶縁層15上又はバッファ層12上に下部電極13を形成する。この下部電極13の形成方法は特に限定されないが、例えば、スパッタ法、CVD法、MOCVD法、レーザーアブレーション法など、公知の薄膜形成法によって形成することができる。

#### 〔3A〕強誘電体膜形成工程

次に、下部電極13上に強誘電体膜24を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

まず、下部電極13等が形成された基板11を基板ホルダーに装填して、真空装置内に設置する。

なお、真空装置内には、基板11の下部電極13に対向して、前述したような強誘電体膜24の構成元素を含むターゲット（強誘電体膜用ターゲット）が所定距離、離間して配置されている。なお、ターゲットとしては、目的とする強誘電体膜24の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

次いで、例えばレーザー光をターゲットに照射すると、ターゲットから酸素原子および金属原子を含む原子が叩き出され、プルームPが発生する。換言すれば、このプルームPが下部電極13に向かって照射される。そして、このプルームPは、下部電極13上に接触するようになる。

また、これとほぼ同時に、下部電極13の表面に対して、イオンビームIを所定角度傾斜させて照射する。これにより、下部電極13上に、例えば正方晶（001）配向等でかつ面内配向した強誘電体膜24が形成される。

なお、前記原子をターゲットから叩き出す方法としては、レーザー光をターゲット表面へ照射する方法の他、例えば、アルゴンガス（不活性ガス）プラズマ、電子線等をターゲット表面へ照射（入射）する方法を用いることもできる。

これらの中でも、前記原子をターゲットから叩き出す方法としては、特に、レーザー光をターゲット表面へ照射する方法が好ましい。かかる方法によれば、レ



レーザー光の入射窓を備えた簡易な構成の真空装置を用いて、容易かつ確実に、原子をターゲットから叩き出すことができる。

また、このレーザー光は、好ましくは波長が150～300nm程度、パルス長が1～100ns程度のパルス光とされる。具体的には、レーザー光としては、例えば、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、XeClエキシマレーザーのようなエキシマレーザー、YAGレーザー、YVO<sub>4</sub>レーザー、CO<sub>2</sub>レーザー等が挙げられる。これらの中でも、レーザー光としては、特に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。ArFエキシマレーザーおよびKrFエキシマレーザーは、いずれも、取り扱いが容易であり、また、より効率よく原子をターゲットから叩き出すことができる。

レーザー光のエネルギー密度は、0.5J/cm<sup>2</sup>以上とするのが好ましく、2J/cm<sup>2</sup>以上とするのがより好ましい。

下部電極13が形成された基板11の温度は、0～100℃程度とするのが好ましく、30～70℃程度とするのがより好ましい。

下部電極13が形成された基板11とターゲットとの距離は、30～100mmとするのが好ましく、50～80mm程度とするのがより好ましい。

真空装置内の圧力は、 $1.33 \times 10^{-1}$ Pa ( $1 \times 10^{-1}$ Torr) 以下とするのが好ましく、 $1.33 \times 10^{-3}$ Pa ( $1 \times 10^{-3}$ Torr) 以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300:1～10:1程度とするのが好ましく、150:1～50:1程度とするのがより好ましい。

強誘電体膜24の形成における各条件を、それぞれ前記範囲とすると、効率よく強誘電体膜24を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、強誘電体膜24の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、3～90分程度とするのが好ましく、15～45分程度とするのがより好ましい。

一方、下部電極13の表面に照射するイオンビームとしては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンのような不

活性ガスのうちの少なくとも1種のイオン、または、これらのイオンと酸素イオンとの混合イオン等が挙げられる。

このイオンビームのイオン源としては、例えば、Kauffmanイオン源等を用いるのが好ましい。このイオン源を用いることにより、イオンビームを比較的容易に生成することができる。

また、イオンビームIの下部電極13の表面の法線方向に対する照射角度（前記所定角度）は、特に限定されないが、 $35 \sim 65^\circ$ 程度とするのが好ましい。特に、前記照射角度を $42 \sim 47^\circ$ あるいは $52 \sim 57^\circ$ 程度とするのがより好ましい。このような照射角度に設定して、イオンビームIを下部電極13の表面に照射することにより、正方晶（001）配向で、かつ、面内配向した強誘電体膜24を形成することができる。

イオンビーム加速電圧は、 $100 \sim 300$  V程度とするのが好ましく、 $150 \sim 250$  V程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射量は、 $1 \sim 30$  mA程度とするのが好ましく、 $5 \sim 15$  mA程度とするのがより好ましい。

このような強誘電体膜24の形成方法によれば、イオンビームの照射角度を調整するという簡単な方法で、揃える配向方位を任意の方向に調整することが可能である。また、このように強誘電体膜の配向方位を、精度よく揃えることができるので、強誘電体膜24の平均厚さをより小さくすることができるという利点もある。

以上のようにして、強誘電体膜24が得られる。

#### [4A] 下部電極の取出工程

次に、強誘電体膜24の一部を除去して、下部電極13を取り出す。これは、例えば、フォトリソグラフィ法を用いることにより、行うことができる。

まず、除去する部分を残して、強誘電体膜24上にレジスト層を形成する。

次いで、強誘電体膜24に対して、エッチング処理（例えば、ウェットエッチング処理、ドライエッチング処理等）を施す。

次いで、前記レジスト層を除去する。これにより、下部電極13の一部（図1中左側）が露出する。

#### 〔５Ａ〕 上部電極の形成工程

次に、強誘電体膜２４上に上部電極２５を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

まず、所望のパターン形状を有するマスク層を、例えばスパッタリング法等により強誘電体膜２４上に形成する。

次いで、例えばPt等で構成される上部電極２５の材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等を用いることにより、膜状に形成する。

次いで、前記マスク層を除去する。

以上のようにして、上部電極２５が得られる。

以上のような工程〔１Ａ〕～〔５Ａ〕を経て、第１実施形態によるキャパシタ２００が製造される。

#### < ３．強誘電体デバイスの構成（２） >

次に、第２実施形態の強誘電体デバイスであるキャパシタについて説明する。第２実施形態によるキャパシタ２００は、図１に示す第１実施形態と同様の構成を有している。特に本実施形態では、強誘電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行によって強誘電体膜２４が形成されている。この工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射することで、強誘電体膜２４が形成されている。

強誘電体膜２４は、このようにイオンビームアシスト法を導入したゾルゲル法により形成されているので、強誘電体膜２４は、配向方位が揃ったものとなる。

これにより、キャパシタ２００は、例えば残留分極が増大、抗電界が低減等する。すなわち、キャパシタ２００は、各種特性が向上する。このため、このようなキャパシタ２００を用いて強誘電体メモリを作製した場合には、かかる強誘電体メモリをヒステリシス曲線の角型性に優れたものとすることができる。

強誘電体膜２４以外の構成は上記第１実施形態と同様である。

#### < ４．強誘電体デバイスの製造方法（２） >

次に、このような第２実施形態によるキャパシタ２００の製造方法について、図３を参照しつつ説明する。このキャパシタ２００は、以下の工程により製造す

ることができる。

#### 〔1 B〕 バッファ層形成工程

前記工程〔1 A〕と同様にして行うことができる。

#### 〔2 B〕 下部電極形成工程

前記工程〔2 A〕と同様にして行うことができる。

#### 〔3 B'〕 強誘電体の前駆体膜形成工程

下部電極13の形成後、強誘電体膜24を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。なお、強誘電体膜24の形成に先立ち、スパッタ法等によりTi層（図示せず）を3～7nm、好ましくは4～6nm成膜することにより、強誘電体膜24の結晶成長がTi結晶を核として下部電極側から起こるようにすることが望ましい。

まず、強誘電体の前駆体膜を形成する。これにはまず、有機金属アルコキシド溶液からなるゾルを、スピコート等の塗布法により、下部電極上又はTi層を形成する場合にはTi層上に塗布する。このゾルは、例えば、チタン、ジルコニウム、鉛、亜鉛などの金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシドもしくはブトキシドなどのアルコキシドまたはアセテート化合物を、酸などで加水分解して得られる。塗布に際しては、スピコート、ディップコート、ロールコート、バーコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等の方法を用いる。

次いで、一定温度で一定時間乾燥させ、溶媒を蒸発させる。乾燥温度は150℃以上、200℃以下であることが好ましく、乾燥時間は5分以上、15分以下であることが好ましい。

乾燥後、さらに大気雰囲気下において所定の高温で一定時間脱脂し、金属に配位している有機の配位子を熱分解させ、金属酸化物とする。脱脂温度は300℃以上、500℃以下であることが好ましい。脱脂時間は5分以上、90分以下であることが好ましい。脱脂温度を高めを設定すると、前駆体膜の中に多数の微結晶粒が生じやすい。

これら塗布、乾燥、脱脂の各工程を所定回数、例えば2回繰り返して2層からなる強誘電体前駆体膜を積層する。これらの乾燥と脱脂処理により、溶液中の金属アルコキシドと酢酸塩とは配位子の熱分解を経て金属、酸素、金属のネットワ

ークを形成し、強誘電体の前駆体膜 2 4' となる。

### 〔3 B〕 イオンビーム照射及び焼成工程

脱脂の後、この前駆体膜 2 4' に所定角度からイオンビーム I を照射する。これにより、前駆体膜中の原子を所定の配列にすることができる。その原理は必ずしも明らかではないが、イオンビームを所定の角度から照射することにより、ある金属原子は前駆体膜から弾き飛ばされ、ある金属原子は他の金属原子の陰に押しやられることにより、金属原子が所定の配列になるものと推測される。

イオンビーム I を照射する際の具体的方法は以下の通りである。

まず、下部電極 1 3 上に前駆体膜が形成された基板 1 1 を基板ホルダーに装填して、真空装置内に設置する。この真空装置には、例えば、Kauffmanイオン源等が備えられ、真空装置内の所定の位置にイオンビームを照射できるようになっている。

なお、イオンビームとしては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンのような不活性ガスのうちの少なくとも 1 種のイオン、または、これらのイオンと酸素イオンとの混合イオン等が挙げられる。

また、イオンビームの前駆体膜の表面の法線方向に対する照射角度（前記所定角度）は、特に限定されないが、35～65°程度とするのが好ましい。特に、前記照射角度を42～47°あるいは52～57°程度とするのがより好ましい。このような照射角度に設定して、イオンビームを前駆体膜の表面に照射することにより、正方晶（001）配向で、かつ、面内配向性の良好な強誘電体膜 2 4 を形成することができる。

イオンビーム加速電圧は、100～300V程度とするのが好ましく、150～250V程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射量は、1～30mA程度とするのが好ましく、5～15mA程度とするのがより好ましい。

基板 1 1 の温度は、0～100℃程度とするのが好ましく、30～70℃程度とするのがより好ましい。

真空装置内の圧力は、 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ) 以下とす

るのが好ましく、 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300 : 1 ~ 10 : 1程度とするのが好ましく、150 : 1 ~ 50 : 1程度とするのがより好ましい。

また、このとき、イオンビームの照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、20 ~ 200秒程度とするのが好ましく、50 ~ 100秒程度とするのがより好ましい。

前駆体膜にイオンビームを照射した後、この前駆体膜を焼成して結晶化させる。この焼成により、前駆体膜は、アモルファス状態からペロブスカイト型結晶構造をとるようになり、強誘電体膜24となる。

焼成温度は、600℃以上、800℃以下が好ましい。焼成温度を600℃以上とすることにより圧電特性に優れた圧電体膜を得ることができ、一方800℃以下とすることにより鉛の拡散を抑え、不必要な下部電極の酸化を防ぐことができる。焼成には、RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置や拡散炉等を用いる。

前駆体膜の焼成は、上記イオンビームの照射中に行っても良い。この場合、上記イオンビームを照射する真空装置において、基板温度を600℃ ~ 800℃とすることにより、イオンビームの照射と焼成とを同時に進行させることができる。

強誘電体膜24を厚膜化する場合には、以上のような前駆体膜の形成から焼成に至るプロセスを複数回繰り返してもよい。また、この場合、上記複数回のプロセスの各々において脱脂後にイオンビームの照射をしてもよく、上記複数回のプロセスのうち最初のプロセスにおいてのみイオンビームの照射をしてもよい。最初のプロセスにおいて脱脂後にイオンビームの照射をすることにより、強誘電体膜のうち最初の層を所望の配向にすることができ、その上に形成する強誘電体膜の層は、下層の影響を受けて結晶成長するので、強誘電体膜24全体として所望の配向にすることができる。

このような強誘電体膜24の形成方法によれば、所定角度からイオンビームを照射するという簡単な方法で、揃える配向方位を任意の方向に調整することが可能である。また、このように強誘電体膜の配向方位を、精度よく揃えることができるので、強誘電体膜24の平均厚さをより小さくすることができるという利点

もある。

以上のようにして、強誘電体膜 24 が得られる。

[4 B] 下部電極の取出工程

前記工程 [4 A] と同様にして行うことができる。

[5 B] 上部電極の形成工程

前記工程 [5 A] と同様にして行うことができる。

以上のような工程 [1 B] ～ [5 B] を経て、第 2 実施形態によるキャパシタ 200 が製造される。

### < 5. 強誘電体デバイスの構成 (3) >

次に、第 3 実施形態の強誘電体デバイスであるキャパシタについて説明する。第 3 実施形態によるキャパシタ 200 は、図 1 に示す第 1 実施形態と同様の構成を有している。特に本実施形態では、下部電極 13 がイオンビームアシスト法により面内配向されて形成されている。

#### < 5-1. 下部電極 >

この下部電極 13 の組成は、例えば、Pt、Ir、Ti、Rh、Ru などの金属材料で構成することが望ましい。これら金属材料の層を複数形成してもよい。例えば、20 nm 厚の Ti / 20 nm 厚の Ir / 140 nm 厚の Pt という層構造で下部電極を構成する。これらの金属材料は、イオンビームアシスト法による面内配向膜の形成に適しかつ良好な導電性を有している。

また、下部電極 13 の組成は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むものでもよい。この場合、好ましくはペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするものである。

ペロブスカイト構造を有する金属酸化物としては、例えば、 $M_2RuO_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )、 $RE_2NiO_4$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、 $REBa_2Cu_3O_x$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、 $MRuO_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )、 $(RE, M)CrO_3$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, E$

u、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)MnO<sub>3</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)CoO<sub>3</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、RENiO<sub>3</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、のいずれかあるいは固溶体等が挙げられる。特にCaRuO<sub>3</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、BaRuO<sub>3</sub>、SrVO<sub>3</sub>、(La、Sr)MnO<sub>3</sub>、(La、Sr)CrO<sub>3</sub>、(La、Sr)CoO<sub>3</sub>、LaNiO<sub>x</sub>、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y) または、これらを含む固溶体等が好ましく、特に、イオンビームアシスト法による面内配向膜の形成に適しかつ良好な特性を有するものとして、SrRuO<sub>3</sub>、LaNiO<sub>x</sub>、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、または、これらを含む固溶体のうちの少なくとも1種であるのが好ましい。これらのペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、導電性や化学的安定性に優れている。このため、下部電極13も、導電性や化学的安定性に優れたものとすることができる。そして、その上に良好な強誘電体膜を形成するのに適している。

ペロブスカイト構造を有する下部電極13は、例えば、立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)配向、擬立方晶(110)配向、擬立方晶(111)配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、擬立方晶(100)配向または擬立方晶(110)配向であるものが好ましい。

また、下部電極13の平均厚さは、特に限定されないが、10～300nm程度とするのが好ましく、50～150nm程度とするのがより好ましい。これにより、下部電極13は、電極としての機能を十分に発揮することができるとともに、強誘電体デバイスの大型化を防止することができる。

## <5-2. 強誘電体膜>



この下部電極 13 上には、強誘電体膜 24 が形成されている。下部電極 13 は、前述の通り面内配向しているので、この下部電極 13 上に強誘電体膜 24 を形成することにより、強誘電体膜 24 は、配向方位が揃ったものとなる。特に、強誘電体膜 24 は、下部電極上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

これにより、キャパシタ 200 は、例えば残留分極が増大、抗電界が低減等する。すなわち、キャパシタ 200 は、各種特性が向上する。このため、このようなキャパシタ 200 を用いて強誘電体メモリを作製した場合には、かかる強誘電体メモリをヒステリシス曲線の角型性に優れたものとすることができる。

強誘電体膜 24 は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、正方晶 (001) 配向でエピタキシャル成長しているもの、菱面体晶 (100) 配向でエピタキシャル成長しているもの、立方晶 (100) 配向でエピタキシャル成長しているもの、擬立方晶 (100) 配向でエピタキシャル成長しているもの、のいずれであってもよいが、特に、正方晶 (001) 配向でエピタキシャル成長しているものが好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZT)、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (BST)、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PZN)、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PMN)、 $\text{PbFeO}_3$ 、 $\text{PbWO}_3$  のようなペロブスカイト構造の金属酸化物、 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_9$ 、

$(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のような Bi 層状化合物、または、これらを含む固溶体 (PMN-PT、PZN-PT 等) が挙げられるが、これらの中でも、特に、PZT、BST、または、PMN-PT、PZN-PT 等のリラクサ材料が好ましい。更に、 $\text{Pb}(\text{M}_{1/3}\text{N}_{2/3})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 、 $\text{N}=\text{Nb}, \text{Ta}$ )、 $\text{Pb}(\text{M}_{1/2}\text{N}_{1/2})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Yb}$ 、 $\text{Ho}, \text{Lu}$ 、 $\text{N}=\text{Nb}, \text{Ta}$ )、 $\text{Pb}(\text{M}_{1/2}\text{N}_{1/2})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Cd}$ 、 $\text{Mn}, \text{Co}$ 、 $\text{N}=\text{W}, \text{Re}$ )、 $\text{Pb}(\text{M}_{2/3}\text{N}_{1/3})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{N}$

=W、Re)、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体 $PMN_y-PZT_{1-y}$ を含むことが望ましい。これにより、キャパシタ200は、各種特性が特に優れたものとなる。

なお、下部電極13が、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むもの(特に、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするもの)である場合、このペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、下部電極13上には、強誘電体膜24を、容易かつ確実に、正方晶(001)配向でエピタキシャル成長させることができる。また、得られる強誘電体膜24は、下部電極13との接合性が向上する。

また、強誘電体膜24の平均厚さは、特に限定されないが、50~300nm程度であるのが好ましく、100~200nm程度であるのがより好ましい。強誘電体膜24の平均厚さを、前記範囲とすることにより、キャパシタ200の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得るキャパシタ200とすることができる。

#### < 6. 強誘電体デバイスの製造方法 (3) >

次に、このような第3実施形態によるキャパシタ200の製造方法について、図4を参照しつつ説明する。

##### [1C] バッファ層形成工程

前記工程[1A]と同様にして行うことができる。

##### [2C] 下部電極形成工程

次に、基板11の絶縁層15上又はバッファ層12上に下部電極13を形成する。この下部電極13は、例えば、次のようにして形成することができる。

まず、絶縁層15又は必要に応じてバッファ層12が形成された基板11を基板ホルダーに装填して、真空装置内に設置する。真空装置内には、基板11の絶縁層15に対向して、前述したような下部電極13の構成元素を含む第1ターゲット(下部電極用ターゲット)が所定距離、離間して配置されている。なお、第1ターゲットとしては、目的とする下部電極13の組成と同一の組成または近似

組成のものが好適に使用される。

次いで、例えばレーザー光を第1ターゲットに照射すると、第1ターゲットから下部電極を構成する各種金属原子（及び該当する場合には酸素原子）を含む原子が叩き出され、プルームPが発生する。換言すれば、このプルームPが絶縁層15又はバッファ層12に向かって照射される。そして、このプルームPが絶縁層15又はバッファ層12の表面（上面）に接触する。

また、これとほぼ同時に、絶縁層15の表面に対して、イオンビームIを所定角度傾斜させて照射する。これにより、絶縁層15上に、面内配向した下部電極13の層が形成される。

なお、前記原子をターゲットから叩き出す方法としては、レーザー光をターゲット表面へ照射する方法の他、例えば、アルゴンガス（不活性ガス）プラズマ、電子線等をターゲット表面へ照射（入射）する方法を用いることもできる。

これらの中でも、前記原子をターゲットから叩き出す方法としては、特に、レーザー光をターゲット表面へ照射する方法が好ましい。かかる方法によれば、レーザー光の入射窓を備えた簡易な構成の真空装置を用いて、容易かつ確実に、原子をターゲットから叩き出すことができる。

また、このレーザー光は、好ましくは波長が150～300nm程度、パルス長が1～100ns程度のパルス光とされる。具体的には、レーザー光としては、例えば、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、XeClエキシマレーザーのようなエキシマレーザー、YAGレーザー、YVO<sub>4</sub>レーザー、CO<sub>2</sub>レーザー等が挙げられる。これらの中でも、レーザー光としては、特に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。ArFエキシマレーザーおよびKrFエキシマレーザーは、いずれも、取り扱いが容易であり、また、より効率よく原子をターゲットから叩き出すことができる。

また、下部電極13の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率（例えば、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物における組成比）で、絶縁層15上に到達し、かつ、下部電極13が面内配向し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30Hz以下程度とするのが好ましく、15Hz以下

程度とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、 $0.5 \text{ J/cm}^2$ 以上とするのが好ましく、 $2 \text{ J/cm}^2$ 以上とするのがより好ましい。

基板11の温度は、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度とするのが好ましく、 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度とするのがより好ましい。

基板11とターゲットとの距離は、 $30 \sim 100 \text{ mm}$ とするのが好ましく、 $50 \sim 80 \text{ mm}$ 程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、 $133 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ )以下とするのが好ましく、 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ )以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で $300:1 \sim 10:1$ 程度とするのが好ましく、 $150:1 \sim 50:1$ 程度とするのがより好ましい。

下部電極13の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、効率よく下部電極13を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、下部電極13の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、 $3 \sim 90$ 分程度とするのが好ましく、 $15 \sim 45$ 分程度とするのがより好ましい。

一方、絶縁層15又はバッファ層12の表面に照射するイオンビームとしては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンのような不活性ガスのうちの少なくとも1種のイオン、または、これらのイオンと酸素イオンとの混合イオン等が挙げられる。

このイオンビームのイオン源としては、例えば、Kauffmanイオン源等を用いるのが好ましい。このイオン源を用いることにより、イオンビームを比較的容易に生成することができる。

また、イオンビームIの絶縁層15の表面の法線方向に対する照射角度（前記所定角度）は、特に限定されないが、 $35 \sim 65^\circ$ 程度とするのが好ましい。特に、前記照射角度を $52 \sim 57^\circ$ 程度とするのがより好ましい。このような照射角度に設定して、イオンビームを絶縁層15又はバッファ層12の表面に照射す

ることにより、面内配向した下部電極 1 3 を形成することができる。

イオンビーム加速電圧は、1 0 0 ～ 3 0 0 V 程度とするのが好ましく、1 5 0 ～ 2 5 0 V 程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射量は、1 ～ 3 0 m A 程度とするのが好ましく、5 ～ 1 5 m A 程度とするのがより好ましい。

以上のようにして、下部電極 1 3 が得られる（図 4 参照）。

### 〔 3 C 〕 強誘電体膜形成工程

次に、下部電極 1 3 上に強誘電体膜 2 4 を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

なお、強誘電体膜 2 4 の形成に先立って、前記第 1 ターゲット（下部電極用）ターゲットに代わり、基板 1 1 に対向して、前述したような強誘電体膜 2 4 の構成元素を含む第 2 ターゲット（強誘電体膜用ターゲット）が所定距離、離間して配置される。なお、第 2 ターゲットとしては、目的とする強誘電体膜 2 4 の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

前記工程〔 2 C 〕に引き続き、下部電極 1 3 上に、酸素原子および各種金属原子を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームが下部電極 1 3 の表面（上面）に接触することにより、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料（前述した通りである）を含む強誘電体膜 2 4 が、例えば正方晶（0 0 1）配向でエピタキシャル成長により膜状に形成される。

このプルームは、前記第 2 ターゲット表面に、前記工程〔 2 C 〕と同様に、レーザー光を照射することにより、第 2 ターゲットから酸素原子および各種金属原子を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、前記工程〔 2 C 〕と同様に、A r F エキシマレーザーまたは K r F エキシマレーザーが好適である。

なお、必要に応じて、前記工程〔 2 C 〕と同様に、下部電極 1 3 の表面にイオンビームを照射しつつ、強誘電体膜 2 4 を形成するようにしてもよい。これにより、より効率よく強誘電体膜 2 4 を形成することができる。

また、強誘電体膜 2 4 の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率（すなわち、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料における組成比）で、下

部電極13上に到達し、強誘電体膜24を形成し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30Hz以下とするのが好ましく、15Hz以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、0.5J/cm<sup>2</sup>以上とするのが好ましく、2J/cm<sup>2</sup>以上とするのがより好ましい。

下部電極13が形成された基板11の温度は、300～800℃程度とするのが好ましく、400～700℃程度とするのがより好ましい。

なお、イオンビームの照射を併用する場合には、この温度は、0～100℃程度とするのが好ましく、30～70℃程度とするのがより好ましい。

下部電極13が形成された基板11と第2ターゲットとの距離は、30～100mmとするのが好ましく、50～80mm程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、1気圧以下が好ましく、そのうち、酸素分圧は、例えば、酸素ガス供給下で $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ )以上とするのが好ましく、原子状酸素ラジカル供給下で $1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ )以上とするのが好ましい。

なお、イオンビームの照射を併用する場合には、真空装置内の圧力は、 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ )以下とするのが好ましく、 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ )以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300:1～10:1程度とするのが好ましく、150:1～50:1程度とするのがより好ましい。

強誘電体膜24の形成における各条件を、それぞれ前記範囲とすると、効率よく強誘電体膜24を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、強誘電体膜24の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、3～90分程度とするのが好ましく、15～45分程度とするのがより好ましい。

以上のようにして、強誘電体膜24が得られる。

なお、上記の方法に限らず、強誘電体膜 24 は、CVD 法、レーザーアブレーションなどの方法によりエピタキシャル成長させて形成してもよい。

#### 〔4C〕 下部電極の取出工程

前記工程〔4A〕と同様にして行うことができる。

#### 〔5C〕 上部電極の形成工程

前記工程〔5A〕と同様にして行うことができる。

以上のような工程〔1C〕～〔5C〕を経て、第3実施形態によるキャパシタ 200 が製造される。

### < 7. 強誘電体デバイスの構成 (4) >

次に、第4実施形態の強誘電体デバイスであるキャパシタについて説明する。第4実施形態によるキャパシタ 200 は、図1に示す第1実施形態と同様の構成を有している。特に本実施形態では、中間膜のうち下部電極側の部分である中間膜第2層が、イオンビームアシスト法で形成されている。

#### < 7-1. 基板 >

基板 11 は、バッファ層 12、下部電極 13 等を支持する機能を有するものであり、平板状をなす部材で構成されている。この基板 11 には、その表面（図1中、上側）にアモルファス状態の絶縁層 15 が形成されている。絶縁層 15 は、基板 11 と一体的に形成されたもの、基板 11 に対して固着されたもののいずれであってもよい。

基板 11 としては、例えば、Si 基板、SOI (Si on Insulator) 基板等を用いることができる。この場合、その表面が自然酸化膜又は熱酸化膜である SiO<sub>2</sub> 膜で覆われているものを用いることができる。すなわち、この場合、これらの自然酸化膜又は熱酸化膜が絶縁層 15 を構成する。

また、絶縁層 15 は、SiO<sub>2</sub> の他、例えば、窒化珪素、窒化酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの各種金属材料等で構成することもできる。例えば、1000 nm の SiO<sub>2</sub> と 400 nm の ZrO<sub>2</sub> の二層構造とする。

このような絶縁層 15 は、例えば、熱CVD、プラズマCVD、レーザーCVD等の化学蒸着法（CVD）、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティン

・ グ等の物理蒸着法（PVD）、スパッタリーフロー、Si基板表面の熱酸化等により形成する。

また、基板11そのものが、アモルファス状態の物質で構成され絶縁性を備えていてもよい。この場合、基板11としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリ（4-メチルペンテン-1）、アイオノマー、アクリル系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、ブタジエンスチレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリシクロヘキサントレフタレート（PCT）等のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、芳香族ポリエステル（液晶ポリマー）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、その他フッ素系樹脂、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、トランスポリイソブレン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系等の各種熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコン樹脂、ポリウレタン等、またはこれらを主とする共重合体、ブレンド体、ポリマーアロイ等の各種樹脂材料、または、各種ガラス材料等で構成される基板を用いることができる。

これらのSi基板、SOI基板、各種樹脂基板、各種ガラス基板等は、いずれも、汎用的な基板である。このため、基板11として、これらの基板を用いることにより、強誘電体デバイスの製造コストを削減することができる。



基板 11 の平均厚さは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$  程度であるのが好ましく、 $100\sim 600\mu\text{m}$  程度であるのがより好ましい。基板 11 の平均厚さを、前記範囲内とすることにより、強誘電体デバイスは、十分な強度を確保しつつ、その薄型化（小型化）を図ることができる。

#### < 7-2. バッファ層 >

絶縁層 15 上には、薄膜よりなるバッファ層 12 がイオンビームアシスト法により面内配向されて形成されている。

バッファ層 12 を設けることにより、絶縁層 15 と下部電極 13 との優れた接合性（密着性）を得ることもできる。

このようなバッファ層 12 の組成は、例えば、フルオライト構造の  $\text{RE}_x (\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y)_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ,  $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) のいずれかあるいは固溶体、または、パイロクロア構造の  $\text{RE}_2 (\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{O}_7$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ,  $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) のいずれかあるいは固溶体、のいずれかを含み、かつ立方晶 (100) 配向していることが望ましい。特に、イットリア安定化ジルコニア、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  が好適である。また、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  などのフルオライト構造化合物、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの希土類酸化物 c 型、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、ダイヤモンド、アルミナ等の高ヤング率及び高靱性材料、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  などの遷移金属酸化物、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  などの絶縁性複合酸化物、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaSrCuO}_4$ 、 $\text{LaCaMnO}_3$  などの導電性複合酸化物、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$  などの NaCl 構造化合物が好ましい。

フルオライト構造化合物としては、特に、イオンビームアシスト法による面内配向膜の形成に適するものとして、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  及びこれらの固溶体が好ましい。このようなフルオライト構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

NaCl 構造化合物としては、特に、イオンビームアシスト法による面内配向

膜の形成に適するものとして、MgO、CaO、SrO、BaO、NiO及びこれらの固溶体が好ましい。このようなNaCl構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

バッファ層12は、例えば、立方晶(100)配向、立方晶(110)配向、立方晶(111)配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、立方晶(100)配向であるのが好ましい。バッファ層12を立方晶(100)配向とすることにより、バッファ層12の平均厚さを比較的小さくすることができる。このため、例えばMgO、CaO、SrO、BaOのような潮解性を示すNaCl構造の金属酸化物でバッファ層12を構成する場合であっても、製造時および使用時に空気中の水分で劣化するという不都合を好適に防止して、実用可能な強誘電体デバイスとすることができる。

このような観点からは、バッファ層12は、できるだけ薄く形成するのが好ましく、具体的には、その平均厚さが10nm以下であるのが好ましく、5nm以下であるのがより好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

また、このようにバッファ層12の平均厚さを小さくすることにより、例えば強誘電体メモリを作製する場合において、この強誘電体メモリのデザインルールの微細化に伴って必要となる薄型（例えば10nmオーダー厚）のキャパシタを作製することができるという利点もある。

### <7-3. 下部電極>

バッファ層12上には、下部電極13が形成されている。バッファ層12は、前述の通り配向方位が揃っているので、このバッファ層12上に下部電極13を形成することにより、下部電極13は、配向方位が揃ったものとなる。特に、下部電極13は、バッファ層12上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。このような下部電極13を形成することにより、強誘電体デバイスは、各種特性が向上する。

この下部電極13の組成は、例えば、Pt、Ir、Ti、Rh、Ruなどの金属材料で構成することが望ましい。これら金属材料の層を複数形成してもよい。例えば、20nm厚のTi／20nm厚のIr／140nm厚のPtという層構造で下部電極を構成する。

また、下部電極13の組成は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むものでもよい。この場合、好ましくはペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするものである。

ペロブスカイト構造を有する金属酸化物としては、例えば、 $M_2RuO_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )、 $RE_2NiO_4$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、 $REBa_2Cu_3O_x$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、 $MRuO_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )、 $(RE, M)CrO_3$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, M = Ca, Sr, Ba$ )、 $(RE, M)MnO_3$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, M = Ca, Sr, Ba$ )、 $(RE, M)CoO_3$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, M = Ca, Sr, Ba$ )、 $RENiO_3$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、のいずれかあるいは固溶体を含むことが望ましい。特に、 $CaRuO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $BaRuO_3$ 、 $SrVO_3$ 、 $(La, Sr)MnO_3$ 、 $(La, Sr)CrO_3$ 、 $(La, Sr)CoO_3$ 、 $LaNiO_x$ 、 $YBa_2Cu_3O_x$ または、これらを含む固溶体等が好ましく、特に、 $SrRuO_3$ 、 $LaNiO_x$ 、 $YBa_2Cu_3O_x$ 、または、これらを含む固溶体のうちの少なくとも1種であるのが好ましい。これらのペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、導電性や化学的安定性に優れている。このため、下部電極13も、導電性や化学的安定性に優れたものとすることができる。そして、その上に良好な強誘電体膜を形成するのに適している。

ペロブスカイト構造を有する下部電極13は、例えば、立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)配向、擬立方晶(110)配向、擬立方晶(111)配向等でエピタキシャル成長しているもののいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、擬立方晶(100)配向または擬立方晶(110)配向でエピタキシャル成長しているものが好ましい。

また、下部電極 1 3 の平均厚さは、特に限定されないが、10～300 nm 程度とするのが好ましく、50～150 nm 程度とするのがより好ましい。これにより、下部電極 1 3 は、電極としての機能を十分に発揮することができるとともに、強誘電体デバイスの大型化を防止することができる。

#### < 7-4. 強誘電体膜 >

この下部電極 1 3 上には、強誘電体膜 2 4 が形成されている。下部電極 1 3 は、前述の通り配向方位が揃っているので、この下部電極 1 3 上に強誘電体膜 2 4 を形成することにより、強誘電体膜 2 4 は、配向方位が揃ったものとなる。特に、強誘電体膜 2 4 は、下部電極上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

これにより、キャパシタ 2 0 0 は、例えば残留分極が増大、抗電界が低減等する。すなわち、キャパシタ 2 0 0 は、各種特性が向上する。このため、このようなキャパシタ 2 0 0 を用いて強誘電体メモリを作製した場合には、かかる強誘電体メモリをヒステリシス曲線の角型性に優れたものとすることができる。

強誘電体膜 2 4 は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、正方晶 (0 0 1) 配向でエピタキシャル成長しているもの、菱面体晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長しているもの、立方晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長しているもの、擬立方晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長しているもののいずれであってもよいが、特に、正方晶 (0 0 1) 配向でエピタキシャル成長しているもの、が好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZT)、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (BST)、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PZN)、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PMN)、 $\text{PbFeO}_3$ 、 $\text{PbWO}_3$  のようなペロブスカイト構造の金属酸化物、 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のような Bi 層状化合物、または、これらを含む固

- ・ 溶体 (PMN-PT、PZN-PT等) が挙げられるが、これらの中でも、特に、
- ・ PZT、BST、または、PMN-PT、PZN-PT等のリラクサ材料が好ましい。更に、 $Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体 $PMN_y-PZT_{1-y}$ を含むことが望ましい。これにより、キャパシタ200は、各種特性が特に優れたものとなる。

なお、下部電極13が、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むもの (特に、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするもの) である場合、このペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、下部電極13上には、強誘電体膜24を、容易かつ確実に、正方晶(001)配向でエピタキシャル成長させることができる。また、得られる強誘電体膜24は、下部電極13との接合性が向上する。

また、強誘電体膜24の平均厚さは、特に限定されないが、50~300nm程度であるのが好ましく、100~200nm程度であるのがより好ましい。強誘電体膜24の平均厚さを、前記範囲とすることにより、キャパシタ200の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得るキャパシタ200とすることができる。

#### <7-5. 上部電極>

強誘電体膜24上には、櫛歯状 (または帯状) をなす上部電極25が形成されている。

この上部電極25の構成材料としては、例えば、Pt、Ir、Au、Ag、Ru、または、これらを含む合金等のうちの、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、上部電極25の平均厚さは、特に限定されないが、10~300nm程

度であるのが好ましく、50～150nm程度であるのがより好ましい。

#### <8. 強誘電体デバイスの製造方法（4）>

次に、このような強誘電体デバイスであるキャパシタ200の第4実施形態による製造方法について、図5を参照しつつ説明する。

以下に示すキャパシタ200の製造方法は、絶縁層15上に中間膜であるバッファ層12を形成する工程（バッファ層形成工程）と、バッファ層12上に下部電極13を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極13上に強誘電体膜24を形成する工程（強誘電体膜形成工程）と、強誘電体膜24の一部を除去する工程（下部電極取出工程）と、強誘電体膜24上に上部電極25を形成する工程（上部電極形成工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

まず、絶縁層15を有する基板11を用意する。この基板11には、厚さが均一で、たわみや傷のないものが好適に使用される。絶縁層15を形成する方法については前述の通りである。

##### 〔1D〕 バッファ層形成工程

まず、基板11の絶縁層15上にバッファ層12を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

まず、基板11を基板ホルダーに装填して、真空装置内に設置する。

なお、真空装置内には、基板11に対向して、前述したようなバッファ層12の構成元素を含む第1ターゲット（バッファ層用ターゲット）が所定距離、離間して配置されている。なお、第1ターゲットとしては、目的とするバッファ層12の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

次いで、例えばレーザー光を第1ターゲットに照射すると、第1ターゲットから酸素原子および金属原子を含む原子が叩き出され、プルームPが発生する。換言すれば、このプルームPが絶縁層15に向かって照射される。そして、このプルームPは、絶縁層15（基板11）上に接触するようになる。

また、これとほぼ同時に、絶縁層15の表面に対して、イオンビームIを所定角度傾斜させて照射する。

これにより、絶縁層15上に、面内配向されたバッファ層12が形成される。

なお、前記原子を第1ターゲットから叩き出す方法としては、レーザー光を第

1 ターゲット表面へ照射する方法の他、例えば、アルゴンガス（不活性ガス）プラズマ、電子線等を第1ターゲット表面へ照射（入射）する方法を用いることもできる。

これらの中でも、前記原子を第1ターゲットから叩き出す方法としては、特に、レーザー光を第1ターゲット表面へ照射する方法が好ましい。かかる方法によれば、レーザー光の入射窓を備えた簡易な構成の真空装置を用いて、容易かつ確実に、原子を第1ターゲットから叩き出すことができる。

また、このレーザー光は、好ましくは波長が150～300 nm程度、パルス長が1～100 ns程度のパルス光とされる。具体的には、レーザー光としては、例えば、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、XeClエキシマレーザーのようなエキシマレーザー、YAGレーザー、YVO<sub>4</sub>レーザー、CO<sub>2</sub>レーザー等が挙げられる。これらの中でも、レーザー光としては、特に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。ArFエキシマレーザーおよびKrFエキシマレーザーは、いずれも、取り扱いが容易であり、また、より効率よく原子を第1ターゲットから叩き出すことができる。

一方、絶縁層15の表面に照射するイオンビームIとしては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンのような不活性ガスのうちの少なくとも1種のイオン、または、これらのイオンと酸素イオンとの混合イオン等が挙げられる。

このイオンビームIのイオン源としては、例えば、Kauffmanイオン源等を用いるのが好ましい。このイオン源を用いることにより、イオンビームIを比較的容易に生成することができる。

また、イオンビームIの絶縁層15の表面の法線方向に対する照射角度（前記所定角度）は、特に限定されないが、35～65°程度とするのが好ましい。特に、NaCl構造の金属酸化物を主材料とするバッファ層12を形成する場合には、前記照射角度を42～47°程度、また、フルオライト構造の金属酸化物を主材料とするバッファ層12を形成する場合には、前記照射角度を52～57°程度とするのがより好ましい。このような照射角度に設定して、イオンビームIを絶縁層15の表面に照射することにより、立方晶（100）配向で、かつ、面

内配向したバッファ層12を形成することができる。

このようなバッファ層12の形成における各条件は、バッファ層12が面内配向し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30Hz以下とするのが好ましく、15Hz以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、 $0.5\text{ J/cm}^2$ 以上とするのが好ましく、 $2\text{ J/cm}^2$ 以上とするのがより好ましい。

イオンビーム加速電圧は、100～300V程度とするのが好ましく、150～250V程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射量は、1～30mA程度とするのが好ましく、5～15mA程度とするのがより好ましい。

基板11の温度は、0～100℃程度とするのが好ましく、40～70℃程度とするのがより好ましい。

基板11と第1ターゲットとの距離は、30mm～100mm程度とするのが好ましく、50～80mm程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、 $133\times 10^{-1}\text{ Pa}$  ( $1\times 10^{-1}\text{ Torr}$ )以下とするのが好ましく、 $133\times 10^{-3}\text{ Pa}$  ( $1\times 10^{-3}\text{ Torr}$ )以下とするのがより好ましい。

真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300：1～10：1程度とするのが好ましく、150：1～50：1程度とするのがより好ましい。

バッファ層12の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、より効率よく、バッファ層12を面内配向させることができる。

また、このとき、レーザー光およびイオンビームの照射時間を適宜設定することにより、バッファ層12の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光およびイオンビームの照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、200秒以下とするのが好ましく、100秒以下とするのがより好ましい。

このようなバッファ層12の形成方法によれば、イオンビームの照射角度を調



・ 整するという簡単な方法で、揃える配向方位を任意の方向に調整することが可能である。また、このようにバッファ層 1 2 の配向方位を、精度よく揃えることができるので、バッファ層 1 2 の平均厚さをより小さくすることができるという利点もある。

以上のようにして、バッファ層 1 2 が得られる（図 5 参照）。

#### 〔2 D〕 下部電極形成工程

次に、バッファ層 1 2 上に下部電極 1 3 を形成する。この下部電極 1 3 は、例えば、次のようにして形成することができる。

なお、下部電極 1 3 の形成に先立って、前記第 1 ターゲットに代わり、バッファ層 1 2（基板 1 1）に対向して、前述したような下部電極 1 3 の構成元素を含む第 2 ターゲット（下部電極用ターゲット）が所定距離、離間して配置される。なお、第 2 ターゲットとしては、目的とする下部電極 1 3 の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

前記工程〔1 D〕に引き続き、バッファ層 1 2 上に、下部電極を構成する各種金属原子（及び該当する場合には酸素原子）を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームがバッファ層 1 2 の表面（上面）に接触することにより、下部電極 1 3 が膜状に形成される。

このプルームは、前記第 2 ターゲット表面に、前記工程〔1 D〕と同様に、レーザー光を照射することにより、第 2 ターゲットから各種金属原子等を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、前記工程〔1 D〕と同様に、A r F エキシマレーザーまたは K r F エキシマレーザーが好適である。

なお、必要に応じて、前記工程〔1 D〕と同様に、バッファ層 1 2 の表面にイオンビームを照射しつつ、下部電極 1 3 を形成するようにしてもよい。これにより、より効率よく下部電極 1 3 を形成することができる。

また、下部電極 1 3 の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率（例えば、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物における組成比）で、バッファ層 1 2 上に到達し、下部電極 1 3 を形成し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

・ レーザー光の周波数は、 $30\text{ Hz}$ 以下程度とするのが好ましく、 $15\text{ Hz}$ 以下程度とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、 $0.5\text{ J/cm}^2$ 以上とするのが好ましく、 $2\text{ J/cm}^2$ 以上とするのがより好ましい。

バッファ層12が形成された基板11の温度は、 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 程度とするのが好ましく、 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 程度とするのがより好ましい。

なお、イオンビームの照射を併用する場合には、この温度は、 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 程度とするのが好ましく、 $30\sim 70^\circ\text{C}$ 程度とするのがより好ましい。

バッファ層12が形成された基板11と第2ターゲットとの距離は、 $30\sim 100\text{ mm}$ とするのが好ましく、 $50\sim 80\text{ mm}$ 程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、 $1$ 気圧以下が好ましく、そのうち、酸素分圧は、例えば、酸素ガス供給下で $133\times 10^{-3}\text{ Pa}$  ( $1\times 10^{-3}\text{ Torr}$ )以上とするのが好ましく、原子状酸素ラジカル供給下で $133\times 10^{-5}\text{ Pa}$  ( $1\times 10^{-5}\text{ Torr}$ )以上とするのが好ましい。

なお、イオンビームの照射を併用する場合には、真空装置内の圧力は、 $133\times 10^{-1}\text{ Pa}$  ( $1\times 10^{-1}\text{ Torr}$ )以下とするのが好ましく、 $133\times 10^{-3}\text{ Pa}$  ( $1\times 10^{-3}\text{ Torr}$ )以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で $300:1\sim 10:1$ 程度とするのが好ましく、 $150:1\sim 50:1$ 程度とするのがより好ましい。

下部電極13の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、効率よく下部電極13を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、下部電極13の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、 $3\sim 90$ 分程度とするのが好ましく、 $15\sim 45$ 分程度とするのがより好ましい。

以上のようにして、下部電極13が得られる(図5参照)。

なお、上記の方法に限らず、下部電極13は、CVD法、レーザーアブレーションなどの方法によりエピタキシャル成長させて形成してもよい。

### 〔３Ｄ〕強誘電体膜形成工程

次に、下部電極１３上に強誘電体膜２４を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

なお、強誘電体膜２４の形成に先立って、前記第２ターゲット（下部電極用）ターゲットに代わり、基板１１に対向して、前述したような強誘電体膜２４の構成元素を含む第３ターゲット（強誘電体膜用ターゲット）が所定距離、離間して配置される。なお、第３ターゲットとしては、目的とする強誘電体膜２４の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

前記工程〔２Ｄ〕に引き続き、下部電極１３上に、酸素原子および各種金属原子を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームが下部電極１３の表面（上面）に接触することにより、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料（前述した通りである）を含む強誘電体膜２４が、例えば正方晶（００１）配向でエピタキシャル成長により膜状に形成される。

このプルームは、前記第３ターゲット表面に、前記工程〔１Ｄ〕と同様に、レーザー光を照射することにより、第３ターゲットから酸素原子および各種金属原子を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、前記工程〔１Ｄ〕と同様に、ＡｒＦエキシマレーザーまたはＫｒＦエキシマレーザーが好適である。

なお、必要に応じて、前記工程〔１Ｄ〕と同様に、下部電極１３の表面にイオンビームを照射しつつ、強誘電体膜２４を形成するようにしてもよい。これにより、より効率よく強誘電体膜２４を形成することができる。

また、強誘電体膜２４の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率（すなわち、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料における組成比）で、下部電極１３上に到達し、強誘電体膜２４を形成し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、３０Ｈｚ以下とするのが好ましく、１５Ｈｚ以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、０．５Ｊ／ｃｍ<sup>２</sup>以上とするのが好ましく、２Ｊ／ｃｍ<sup>２</sup>以上とするのがより好ましい。

下部電極13が形成された基板11の温度は、300～800℃程度とするのが好ましく、400～700℃程度とするのがより好ましい。

なお、イオンビームの照射を併用する場合には、この温度は、0～100℃程度とするのが好ましく、30～70℃程度とするのがより好ましい。

下部電極13が形成された基板11と第3ターゲットとの距離は、30～100mmとするのが好ましく、50～80mm程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、1気圧以下が好ましく、そのうち、酸素分圧は、例えば、酸素ガス供給下で $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ )以上とするのが好ましく、原子状酸素ラジカル供給下で $133 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ )以上とするのが好ましい。

なお、イオンビームの照射を併用する場合には、真空装置内の圧力は、 $133 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ )以下とするのが好ましく、 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ )以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300：1～10：1程度とするのが好ましく、150：1～50：1程度とするのがより好ましい。

強誘電体膜24の形成における各条件を、それぞれ前記範囲とすると、効率よく強誘電体膜24を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、強誘電体膜24の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、3～90分程度とするのが好ましく、15～45分程度とするのがより好ましい。

以上のようにして、強誘電体膜24が得られる。

なお、上記の方法に限らず、強誘電体膜24は、CVD法、レーザーアブレーションなどの方法によりエピタキシャル成長させて形成してもよい。

#### 〔4D〕下部電極の取出工程

前記工程〔4A〕と同様にして行うことができる。

#### 〔5D〕上部電極の形成工程

前記工程〔5A〕と同様にして行うことができる。

以上のような工程〔1D〕～〔5D〕を経て、第4実施形態によるキャパシタ200が製造される。

#### < 9. 強誘電体デバイスの構成 (5) >

次に、第5実施形態の強誘電体デバイスであるキャパシタについて説明する。第5実施形態によるキャパシタ200は、図1に示す第1実施形態と同様の構成を有している。特に本実施形態では、基板11上の中間膜第1層である絶縁層15がイオンビームアシスト法により形成され、その上に中間膜第2層であるバッファ層12が形成されている。

##### < 9-1. 基板 >

基板11は、下部電極13等を支持する機能を有するものであり、平板状をなす部材で構成されている。

基板11としては、例えば、Si基板、SOI (Si on Insulator) 基板等を用いることができる。この場合、その表面が自然酸化膜又は熱酸化膜であるSiO<sub>2</sub>膜や、窒化珪素、窒化酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの各種金属材料等で覆われているものを用いることができる。

また、基板11は、各種樹脂基板、各種ガラス基板等で構成されていてもよい。この場合、基板11としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) 等のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリ (4-メチルペンテン-1)、アイオノマー、アクリル系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体 (ABS樹脂)、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS樹脂)、ブタジエンスチレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリビニルアルコール (PVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリシクロヘキサントレフタレート (PCT) 等のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエー

- ・ テルイミド、ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、芳香族ポリエステル (液晶ポリマー)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、その他フッ素系樹脂、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、トランスポリイソプレン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系等の各種熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ポリウレタン等、またはこれらを主とする共重合体、ブレンド体、ポリマーアロイ等の各種樹脂材料、または、各種ガラス材料等で構成される基板を用いることができる。

これらのSi基板、SOI基板、各種樹脂基板、各種ガラス基板等は、いずれも、汎用的な基板である。このため、基板11として、これらの基板を用いることにより、強誘電体デバイスの製造コストを削減することができる。

基板11の平均厚さは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度であるのが好ましく、 $100 \sim 600\mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。基板11の平均厚さを、前記範囲内とすることにより、強誘電体デバイスは、十分な強度を確保しつつ、その薄型化 (小型化) を図ることができる。

## < 9-2. 中間膜 >

基板11上には、薄膜よりなる中間膜第1層である絶縁層15及び中間膜第2層であるバッファ層12が形成されている。

絶縁層15は、イオンビームアシスト法により面内配向するように形成されたものである。後述するバッファ層12及び下部電極13の配向方位は、絶縁層15の配向方位に依存するので、このような絶縁層15上には、バッファ層12及び下部電極13も配向方位が揃うように成長するようになる。すなわち、このような絶縁層15上には、バッファ層12及び下部電極13を、正常にエピタキシャル成長させることができる。

このような絶縁層15の組成は特に限定されないが、例えば、フルオライト構造の  $\text{RE}_x (\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y)_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0.0 \leq y$

・  $\leq 1.0$ 、 $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ ) のいずれかあるいは固溶体、または、パイロクロア構造の  $RE_2(Zr_{1-y}Ce_y)_2O_7$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ 、 $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ ) のいずれかあるいは固溶体、のいずれかを含むことが望ましい。

また、NaCl 構造の金属酸化物を含むものも好ましく、これらを主材料とするものがより好ましい。これらの金属酸化物は、イオンビームアシスト法により面内配向に形成することが可能であるほか、バッファ層 12 をエピタキシャル成長させるのに適している。

NaCl 構造の金属酸化物としては、例えば、MgO、CaO、SrO、BaO、MnO、FeO、CoO、NiO、または、これらを含む固溶体等が挙げられるが、これらの中でも、特に、MgO、CaO、SrO、BaO、NiO、または、これらの固溶体のうちの少なくとも 1 種を用いるのが好ましい。

また、絶縁層 15 は、例えば、立方晶 (100) 配向、立方晶 (110) 配向、立方晶 (111) 配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、立方晶 (100) 配向であるのが好ましい。絶縁層 15 を立方晶 (100) 配向とすることにより、絶縁層 15 の平均厚さを比較的小さくすることができる。このため、例えば MgO、CaO、SrO、BaO のような潮解性を示す NaCl 構造の金属酸化物で絶縁層 15 を構成する場合であっても、製造時および使用時に空気中の水分で劣化するという不都合を好適に防止して、実用可能な強誘電体デバイスとすることができる。

このような観点からは、絶縁層 15 は、できるだけ薄く形成するのが好ましく、具体的には、その平均厚さが 10 nm 以下であるのが好ましく、5 nm 以下であるのがより好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

また、このように絶縁層 15 の平均厚さを小さくすることにより、例えば強誘電体メモリを作製する場合において、この強誘電体メモリのデザインルールの微細化に伴って必要となる薄型 (例えば 10 nm オーダー厚) のキャパシタを作製することができるという利点もある。

- ・ バッファ層 1 2 の組成は、絶縁層 1 5 と同一組成とすることが絶縁層 1 5 上にエピタキシャル成長させるのに適している。また、例えば、MgO、SrO、NiOなどのNaCl構造の金属酸化物、あるいはTiN、AlN、cBN（立方晶窒化ホウ素）などの窒化物を含むものでも良く、これらを主材料とするものが好ましい。これらの酸化物及び窒化物は、絶縁層 1 5 を構成する金属酸化物の上にエピタキシャル成長するのに適しているほか、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が小さいので、下部電極 1 3 をそのような材料で形成する場合に接合性が向上する。

バッファ層 1 2 は、例えば、立方晶（100）配向、立方晶（110）配向、立方晶（111）配向等でエピタキシャル成長しているもののいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、立方晶（100）配向でエピタキシャル成長しているものが好ましい。バッファ層 1 2 を立方晶（100）配向でエピタキシャル成長させることにより、バッファ層 1 2 の平均厚さを比較的小さくすることができる。このため、例えばMgO、SrOのような潮解性を示すNaCl構造の金属酸化物でバッファ層 1 2 を構成する場合であっても、製造時および使用時に空気中の水分で劣化するという不都合を好適に防止して、実用可能な強誘電体デバイスとすることができる。

このような観点からは、バッファ層 1 2 は、できるだけ薄く形成するのが好ましく、具体的には、その平均厚さが10nm以下であるのが好ましく、5nm以下であるのがより好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

また、このようにバッファ層 1 2 の平均厚さを小さくすることにより、例えば強誘電体メモリを作製する場合において、この強誘電体メモリのデザインルールの微細化に伴って必要となる薄型（例えば10nmオーダー厚）のキャパシタを作製することができるという利点もある。

#### < 9-3. 下部電極 >

下部電極 1 3 については、第4実施形態のキャパシタ 200 のものと同様であるので、その説明を省略する。

#### < 9-4. 強誘電体膜 >

強誘電体膜 2 4 については、第4実施形態のキャパシタ 200 のものと同様で



あるので、その説明を省略する。

#### < 9 - 5. 上部電極 >

上部電極 25 については、第 4 実施形態のキャパシタ 200 のものと同様であるので、その説明を省略する。

#### < 10. 強誘電体デバイスの製造方法 (5) >

次に、このような第 5 実施形態によるキャパシタ 200 の製造方法について、図 6 を参照しつつ説明する。

以下に示すキャパシタ 200 の製造方法は、基板 11 上に中間膜の第 1 層である絶縁層 15 を形成する工程（中間膜第 1 層形成工程）及び第 2 層であるバッファ層 12 を形成する工程（中間膜第 2 層形成工程）と、バッファ層 12 上に下部電極 13 を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極 13 上に強誘電体膜 24 を形成する工程（強誘電体膜形成工程）と、強誘電体膜 24 の一部を除去する工程（下部電極取出工程）と、強誘電体膜 24 上に上部電極 25 を形成する工程（上部電極形成工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

まず、基板 11 を用意する。この基板 11 には、厚さが均一で、たわみや傷のないものが好適に使用される。

#### [0E] 中間膜第 1 層形成工程

まず、基板 11 上に絶縁層 15 を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

まず、基板 11 を基板ホルダーに装填して、真空装置内に設置する。

なお、真空装置内には、基板 11 に対向して、前述したような絶縁層 15 の構成元素を含む第 1 ターゲット（絶縁層用ターゲット）が所定距離、離間して配置されている。なお、第 1 ターゲットとしては、目的とする絶縁層 15 の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

次いで、例えばレーザー光を第 1 ターゲットに照射すると、第 1 ターゲットから酸素原子および金属原子を含む原子が叩き出され、プルーム P が発生する。換言すれば、このプルーム P が基板 11 に向かって照射される。そして、このプルーム P は、基板 11 上に接触するようになる。

また、これとほぼ同時に、基板 11 の表面に対して、イオンビーム I を所定角

度傾斜させて照射する。

これにより、基板 11 上に、面内配向された絶縁層 15 が形成される。

なお、前記原子を第 1 ターゲットから叩き出す方法としては、レーザー光を第 1 ターゲット表面へ照射する方法の他、例えば、アルゴンガス（不活性ガス）プラズマ、電子線等を第 1 ターゲット表面へ照射（入射）する方法を用いることもできる。

これらの中でも、前記原子を第 1 ターゲットから叩き出す方法としては、特に、レーザー光を第 1 ターゲット表面へ照射する方法が好ましい。かかる方法によれば、レーザー光の入射窓を備えた簡易な構成の真空装置を用いて、容易かつ確実に、原子を第 1 ターゲットから叩き出すことができる。

また、このレーザー光は、好ましくは波長が 150～300 nm 程度、パルス長が 1～100 ns 程度のパルス光とされる。具体的には、レーザー光としては、例えば、ArF エキシマレーザー、KrF エキシマレーザー、XeCl エキシマレーザーのようなエキシマレーザー、YAG レーザー、YVO<sub>4</sub> レーザー、CO<sub>2</sub> レーザー等が挙げられる。これらの中でも、レーザー光としては、特に、ArF エキシマレーザーまたは KrF エキシマレーザーが好適である。ArF エキシマレーザーおよび KrF エキシマレーザーは、いずれも、取り扱いが容易であり、また、より効率よく原子を第 1 ターゲットから叩き出すことができる。

一方、基板 11 の表面に照射するイオンビーム I としては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンのような不活性ガスのうちの少なくとも 1 種のイオン、または、これらのイオンと酸素イオンとの混合イオン等が挙げられる。

このイオンビーム I のイオン源としては、例えば、Kauffman イオン源等を用いるのが好ましい。このイオン源を用いることにより、イオンビーム I を比較的容易に生成することができる。

また、イオンビーム I の基板 11 の表面の法線方向に対する照射角度（前記所定角度）は、特に限定されないが、35～65° 程度とするのが好ましい。特に、NaCl 構造の金属酸化物を主材料とする絶縁層 15 を形成する場合には、前記照射角度を 42～47° 程度とするのがより好ましい。このような照射角度に設

定じて、イオンビーム I を基板 11 の表面に照射することにより、立方晶 (100) 配向で、かつ、面内配向した絶縁層 15 を形成することができる。

このような絶縁層 15 の形成における各条件は、絶縁層 15 が面内配向し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30 Hz 以下とするのが好ましく、15 Hz 以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、0.5 J/cm<sup>2</sup> 以上とするのが好ましく、2 J/cm<sup>2</sup> 以上とするのがより好ましい。

イオンビーム加速電圧は、100～300 V 程度とするのが好ましく、150～250 V 程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射量は、30 mA 以下とするのが好ましく、10 mA 以下とするのがより好ましい。

基板 11 の温度は、200℃ 以下とするのが好ましく、100℃ 以下とするのがより好ましい。

基板 11 と第 1 ターゲットとの距離は、30 mm～100 mm 程度とするのが好ましく、50～80 mm 程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、 $133 \times 10^{-1}$  Pa ( $1 \times 10^{-1}$  Torr) 以下とするのが好ましく、 $133 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) 以下とするのがより好ましい。

真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で 100 : 1～2 : 1 程度とするのが好ましく、20 : 1～5 : 1 程度とするのがより好ましい。

絶縁層 15 の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、より効率よく、絶縁層 15 を面内配向に形成することができる。

また、このとき、レーザー光およびイオンビームの照射時間を適宜設定することにより、絶縁層 15 の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光およびイオンビームの照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、200 秒以下とするのが好ましく、100 秒以下とするのがより好ましい。

このような絶縁層 1 5 の形成方法によれば、イオンビームの照射角度を調整するという簡単な方法で、揃える配向方位を任意の方向に調整することが可能である。また、このように絶縁層 1 5 の配向方位を、精度よく揃えることができるので、絶縁層 1 5 の平均厚さをより小さくすることができるという利点もある。

以上のようにして、絶縁層 1 5 が得られる。

#### [ 1 E ] 中間膜第 2 層形成工程

次に、バッファ層 1 2 を形成する。このバッファ層 1 2 は、例えば、次のようにして形成することができる。

なお、バッファ層 1 2 の形成に先立って、前記第 1 ターゲットに代わり、基板 1 1 の絶縁層 1 5 に対向して、前述したようなバッファ層 1 2 の構成元素を含む第 2 ターゲット（バッファ層用ターゲット）が所定距離、離間して配置される。なお、第 2 ターゲットとしては、目的とするバッファ層 1 2 の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

絶縁層 1 5 の形成に引き続き、絶縁層 1 5 上に、各種金属原子等を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームが絶縁層 1 5 の表面（上面）に接触することにより、バッファ層 1 2 が、エピタキシャル成長により膜状に形成される。

このプルームは、前記第 2 ターゲット表面に、絶縁層 1 5 の形成と同様に、レーザー光を照射することにより、第 2 ターゲットから各種金属原子等を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、絶縁層 1 5 の形成と同様に、A r F エキシマレーザーまたは K r F エキシマレーザーが好適である。

なお、必要に応じて、絶縁層 1 5 の形成と同様に、絶縁層 1 5 の表面にイオンビームを照射しつつ、バッファ層 1 2 を形成するようにしてもよい。これにより、より効率よくバッファ層 1 2 を形成することができる。

また、バッファ層 1 2 の形成における各条件は、各種金属原子等が、所定の比率で、絶縁層 1 5 上に到達し、かつ、バッファ層 1 2 が面内配向し得るものであればよく、例えば絶縁層 1 5 の形成時と同様の条件で行うことができる。

また、上記の方法に限らず、バッファ層 1 2 は、CVD 法、レーザーアブレー

シオンなどの方法によりエピタキシャル成長させて形成してもよい。

#### 〔2 E〕 下部電極形成工程

次に、バッファ層 1 2 上に下部電極 1 3 を形成する。この下部電極 1 3 は、下部電極 1 3 の構成元素を含む第 3 ターゲット（下部電極用ターゲット）を用いる他、第 4 実施形態の工程〔2 D〕と同様に形成することができる。

ここで、イオンビームの基板 1 1 の表面の法線方向に対する照射角度を  $45^\circ$ 、レーザー光の周波数を  $10\text{ Hz}$ 、レーザー光のエネルギー密度を  $2\text{ J/cm}^2$ 、イオンビーム加速電圧を  $200\text{ V}$ 、イオンビームの照射量を  $8\text{ mA}$ 、基板 1 1 の温度を  $100^\circ\text{C}$ 、基板 1 1 と第 1 ターゲットとの距離を  $70\text{ mm}$ 、真空装置内の圧力を  $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ )、不活性ガスと酸素との混合比を体積比で  $10:1$ 、レーザー光およびイオンビームの照射時間を  $90\text{ 秒}$ 、の条件で、 $\text{MgO}$  を絶縁層 1 1 として堆積し、さらにその上に絶縁層 1 1 と同条件で、 $\text{MgO}$  をバッファ層 1 2 として堆積し、さらにその上に、レーザー光の周波数を  $10\text{ Hz}$ 、レーザー光のエネルギー密度を  $2\text{ J/cm}^2$ 、基板 1 1 の温度を  $600^\circ\text{C}$ 、基板 1 1 と第 3 ターゲットとの距離を  $70\text{ mm}$ 、酸素分圧を酸素ガス供給下で  $1.33 \times 10^{-2}\text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-2}\text{ Torr}$ )、の条件で、 $\text{SrRuO}_3$  を下部電極 1 3 として堆積した場合、図 7 に示すように、擬立方晶 ( $100$ ) 配向である  $\text{SrRuO}_3$  の擬立方晶 ( $101$ ) 面の XRD  $\phi$  スキャンの半値幅は、 $27^\circ$  であった。これは絶縁体 1 1 の形成にイオンビームを用いない場合の半値幅  $41^\circ$  に比べて小さく、面内配向度が高いことを示している。

#### 〔3 E〕 強誘電体膜形成工程

次に、下部電極 1 3 上に強誘電体膜 2 4 を形成する。この強誘電体膜 2 4 は、強誘電体膜 2 4 の構成元素を含む第 4 ターゲット（強誘電体膜用ターゲット）を用いる他、第 4 実施形態の工程〔3 D〕と同様に形成することができる。

ここで、先程の  $\text{SrRuO}_3$  下部電極までを形成した基板 1 1 の上に、レーザー光の周波数を  $10\text{ Hz}$ 、レーザー光のエネルギー密度を  $2\text{ J/cm}^2$ 、基板 1 1 の温度を  $600^\circ\text{C}$ 、基板 1 1 と第 4 ターゲットとの距離を  $70\text{ mm}$ 、酸素分圧を酸素ガス供給下で  $1.33 \times 10^{-1}\text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1}\text{ Torr}$ )、の条件で、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) を強誘電体 2 4 として堆積した場合、図 8 に

示すように、(001)配向のPZTの(101)面のXRDφスキンの半値幅は、23°であった。これは絶縁体11の形成にイオンビームを用いない場合の半値幅46°に比べて小さく、面内配向度が高いことを示している。

#### 〔4E〕下部電極の取出工程

次に、強誘電体膜24の一部を除去して、下部電極13を取り出す。この工程は、第4実施形態の工程〔4D〕と同様に行うことができる。

#### 〔5E〕上部電極の形成工程

次に、強誘電体膜24上に上部電極25を形成する。この上部電極25は、第1実施形態の工程〔5D〕と同様に形成することができる。

以上のような工程〔0E〕～〔5E〕を経て、第5実施形態のキャパシタ200が製造される。

### <11. 強誘電体デバイスの構成(6～8)>

次に、第6実施形態～第8実施形態の強誘電体デバイスであるキャパシタについて説明する。第6実施形態～第8実施形態によるキャパシタ200は、図1に示す第1実施形態と同様の構成を有している。

特に、第6の実施形態は中間膜であるバッファ層12がイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含むもの、第7の実施形態は下部電極13がイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含むもの、第8の実施形態は強誘電体膜24がイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含むものである。

第6の実施形態におけるバッファ層12、第7の実施形態における下部電極13、第8の実施形態における強誘電体膜24は、いずれも、イオンビームアシスト法により面内配向に形成された第1層の上に、イオンビームアシストを止めて堆積を継続した第2層を含む。また、イオンビームアシストの実行及び停止を複数回繰り返すことにより、上記第1層及び第2層の上に、更にイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含んでも良い。また、その上に更にイオンビームアシストを止めて堆積した層を含んでも良い。また、その上に更に上記と同様の層の繰り返しを含んでも良い。

これら第6～第8の実施形態による強誘電体デバイスにおいて、イオンビームアシストを止めて堆積した第2層は、面内配向された第1層の影響を受けて結晶成長するため、配向性が良好な層となる。よって、イオンビームの発生のために消費されるエネルギーを抑えつつ配向性が良好な膜を形成することができる。また、イオンビームアシストを止めて堆積する際には堆積中の薄膜がイオンビームによりエッチングされることがないので、これら実施形態は堆積スピードが高いという利点がある。

#### <11-1. 基板>

基板11は、バッファ層12、下部電極13等を支持する機能を有するものであり、平板状をなす部材で構成されている。この基板11には、その表面（図1中、上側）に絶縁層15が形成されている。絶縁層15は、アモルファス状態の物質で構成される部分であり、基板11と一体的に形成されたもの、基板11に対して固着されたもののいずれであってもよい。

基板11としては、例えば、Si基板、SOI (Si on Insulator) 基板等を用いることができる。この場合、その表面が自然酸化膜又は熱酸化膜であるSiO<sub>2</sub>膜で覆われているものを用いることができる。すなわち、この場合、これらの自然酸化膜又は熱酸化膜が絶縁層15を構成する。

また、絶縁層15は、SiO<sub>2</sub>の他、例えば、窒化珪素、窒化酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの各種金属材料等で構成することもできる。例えば、1000nmのSiO<sub>2</sub>と400nmのZrO<sub>2</sub>の二層構造とする。

このような絶縁層15は、例えば、熱CVD、プラズマCVD、レーザーCVD等の化学蒸着法（CVD）、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理蒸着法（PVD）、スパッタリーフロー、Si基板表面の熱酸化等により形成する。

また、基板11そのものが、アモルファス状態の物質で構成され絶縁性を備えていてもよい。この場合、基板11としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリア

・ ミドイミド、ポリカーボネート、ポリ（４－メチルペンテンー１）、アイオノマー、アクリル系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、ブタジエンスチレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリシクロヘキサントレフタレート（ＰＣＴ）等のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルケトン（ＰＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルイミド、ポリアセタール（ＰＯＭ）、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、芳香族ポリエステル（液晶ポリマー）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、その他フッ素系樹脂、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、トランスポリイソプレン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系等の各種熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ポリウレタン等、またはこれらを主とする共重合体、ブレンド体、ポリマーアロイ等の各種樹脂材料、または、各種ガラス材料等で構成される基板を用いることができる。

これらのＳｉ基板、ＳＯＩ基板、各種樹脂基板、各種ガラス基板等は、いずれも、汎用的な基板である。このため、基板１１として、これらの基板を用いることにより、強誘電体デバイスの製造コストを削減することができる。

基板１１の平均厚さは、特に限定されないが、１０μｍ～１ｍｍ程度であるのが好ましく、１００～６００μｍ程度であるのがより好ましい。基板１１の平均厚さを、前記範囲内とすることにより、強誘電体デバイスは、十分な強度を確保しつつ、その薄型化（小型化）を図ることができる。

#### < １１－２．バッファ層 >

絶縁層１５上には、薄膜よりなるバッファ層１２が形成されている。

バッファ層１２を設けることにより、絶縁層１５と下部電極１３との優れた接



- ・ 合性（密着性）を得ることもできる。
- ・ このようなバッファ層 1 2 の組成は、例えば、イットリア安定化ジルコニア、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ などのフルオライト構造化合物、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などの希土類酸化物 c 型、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、ダイヤモンド、アルミナ等の高ヤング率及び高靱性材料、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ などの遷移金属酸化物、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ などの絶縁性複合酸化物、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaSrCuO}_4$ 、 $\text{LaCaMnO}_3$ などの導電性複合酸化物、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ などのNaCl構造化合物が好ましい。

フルオライト構造化合物としては、特に、イオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第 1 の実施形態においては、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 及びこれらの固溶体が好ましい。このようなフルオライト構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

NaCl 構造化合物としては、特に、イオンビームアシスト法による面内配向膜の層を含む第 6 の実施形態においては、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{NiO}$ 及びこれらの固溶体が好ましい。このようなNaCl構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

バッファ層 1 2 は、例えば、立方晶（100）配向、立方晶（110）配向、立方晶（111）配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、立方晶（100）配向であるのが好ましい。バッファ層 1 2 を立方晶（100）配向とすることにより、バッファ層 1 2 の平均厚さを比較的小さくすることができる。このため、例えば $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ のような潮解性を示すNaCl構造の金属酸化物でバッファ層 1 2 を構成する場合であっても、製造時および使用時に空気中の水分で劣化するという不都合を好適に防止して、実用可能な強誘電体デバイスとすることができる。

このような観点からは、バッファ層 1 2 は、できるだけ薄く形成するのが好ましく、具体的には、その平均厚さが10nm以下であるのが好ましく、5nm以下であるのがより好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

また、このようにバッファ層 1 2 の平均厚さを小さくすることにより、例えば

強誘電体メモリを作製する場合において、この強誘電体メモリのデザインルールの微細化に伴って必要となる薄型（例えば10nmオーダー厚）のキャパシタを作製することができるという利点もある。

#### <11-3. 下部電極>

バッファ層12上には、下部電極13が形成されている。この下部電極13の組成は、例えば、Pt、Ir、Ti、Rh、Ruなどの金属材料で構成することが望ましい。これら金属材料の層を複数形成してもよい。例えば、20nm厚のTi/20nm厚のIr/140nm厚のPtという層構造で下部電極を構成する。

また、下部電極13の組成は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むものでもよい。この場合、好ましくはペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするものである。

ペロブスカイト構造を有する金属酸化物としては、例えば、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{BaRuO}_3$ 、 $\text{SrVO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_x$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ または、これらを含む固溶体等が挙げられる。これらのペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、導電性や化学的安定性に優れている。このため、下部電極13も、導電性や化学的安定性に優れたものとすることができる。

ペロブスカイト構造を有する下部電極13は、例えば、擬立方晶(100)配向、擬立方晶(110)配向、擬立方晶(111)配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、擬立方晶(100)配向または擬立方晶(110)配向であるものが好ましい。

また、下部電極13の平均厚さは、特に限定されないが、10～300nm程度とするのが好ましく、50～150nm程度とするのがより好ましい。これにより、下部電極13は、電極としての機能を十分に発揮することができるとともに、強誘電体デバイスの大型化を防止することができる。

なお、バッファ層12としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第6の実施形態においては、前述の通りバッファ層12の配向方位が揃っているため、このバッファ層12上に下部電極13を形成することにより、下部電極

13は、配向方位が揃ったものとなる。特に、下部電極13は、バッファ層12上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

また、下部電極13としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第7の実施形態においては、下部電極13の組成は、上記のうち特に $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_x$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、または、これらを含む固溶体のうちの少なくとも1種であるのが好ましい。

#### <11-4. 強誘電体膜>

この下部電極13上には、強誘電体膜24が形成されている。

バッファ層12としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第6の実施形態と、下部電極13としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第7の実施形態においては、前述の通りいずれも下部電極13の配向方位が揃っているので、この下部電極13上に強誘電体膜24を形成することにより、強誘電体膜24は、配向方位が揃ったものとなる。特に、強誘電体膜24は、下部電極上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

また、第8の実施形態においては、強誘電体膜24は、イオンビームアシスト法による面内配向の層を含み、前述のように強誘電体膜24全体として良好な配向性を示すものとなる。

従って、第6の実施形態乃至第8の実施形態のいずれにおいても、キャパシタ200は、例えば残留分極が増大、抗電界が低減等する。すなわち、キャパシタ200は、各種特性が向上する。このため、このようなキャパシタ200を用いて強誘電体メモリを作製した場合には、かかる強誘電体メモリをヒステリシス曲線の角型性に優れたものとすることができる。

強誘電体膜24は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、正方晶(001)配向であるもの、菱面体晶(100)配向であるもののいずれであってもよいが、特に、正方晶(001)配向であるものが好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr},$

$\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZT)、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (BST)、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PZN)、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$  (PMN)、 $\text{PbFeO}_3$ 、 $\text{PbWO}_3$  のようなペロブスカイト構造の金属酸化物、 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のようなBi層状化合物、または、これらを含む固溶体 (PMN-PT、PZN-PT等) が挙げられる。強誘電体膜24としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第3の実施形態においては、特に、PZT、BST、または、PMN-PT、PZN-PT等のリラクサ材料が好ましい。これにより、キャパシタ200は、各種特性が特に優れたものとなる。

なお、第6の実施形態及び第7の実施形態において、下部電極13が、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むもの（特に、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするもの）である場合、このペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、下部電極13上には、強誘電体膜24を、容易かつ確実に、正方晶(001)配向でエピタキシャル成長させることができる。また、得られる強誘電体膜24は、下部電極13との接合性が向上する。

また、強誘電体膜24の平均厚さは、特に限定されないが、50～300nm程度であるのが好ましく、100～200nm程度であるのがより好ましい。強誘電体膜24の平均厚さを、前記範囲とすることにより、キャパシタ200の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得るキャパシタ200とすることができる。

#### <11-5. 上部電極>

強誘電体膜24上には、櫛歯状（または帯状）をなす上部電極25が形成されている。

この上部電極25の構成材料としては、例えば、Pt、Ir、Au、Ag、Ru、または、これらを含む合金等のうちの、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、上部電極25の平均厚さは、特に限定されないが、10～300nm程度であるのが好ましく、50～150nm程度であるのがより好ましい。

## ＜ 1 2．強誘電体デバイスの製造方法（6～8） ＞

次に、このような強誘電体デバイスであるキャパシタ 2 0 0 の第 6～第 8 の実施形態による製造方法について、図 9～図 1 1 を参照しつつ説明する。図 9 が第 6 実施形態に、図 1 0 が第 7 実施形態に、図 1 1 が第 8 実施形態にそれぞれ相当する。

以下に示すキャパシタ 2 0 0 の製造方法は、絶縁層 1 5 上に中間膜であるバッファ層 1 2 を形成する工程（バッファ層形成工程）と、バッファ層 1 2 上に下部電極 1 3 を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極 1 3 上に強誘電体膜 2 4 を形成する工程（強誘電体膜形成工程）と、強誘電体膜 2 4 の一部を除去する工程（下部電極取出工程）と、強誘電体膜 2 4 上に上部電極 2 5 を形成する工程（上部電極形成工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

まず、絶縁層 1 5 を有する基板 1 1 を用意する。この基板 1 1 には、厚さが均一で、たわみや傷のないものが好適に使用される。絶縁層 1 5 を形成する方法については前述の通りである。

### 〔 1 F' 〕〔 1 F 〕〔 1 G 〕〔 1 H 〕 バッファ層形成工程

まず、基板 1 1 の絶縁層 1 5 上にバッファ層 1 2 を形成する。このバッファ層 1 2 は、例えば、スパッタ法、CVD 法、MOCVD 法、レーザーアブレーション法など、公知の薄膜形成法によって形成することができるが、特にバッファ層 1 2 としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第 6 の実施形態においては、例えば図 9〔 1 F' 〕〔 1 F 〕に示すように、次のようにして形成することができる。

まず、基板 1 1 を基板ホルダーに装填して、真空装置内に設置する。

なお、真空装置内には、基板 1 1 に対向して、前述したようなバッファ層 1 2 の構成元素を含む第 1 ターゲット（バッファ層用ターゲット）が所定距離、離間して配置されている。なお、第 1 ターゲットとしては、目的とするバッファ層 1 2 の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

次いで、例えばレーザー光を第 1 ターゲットに照射すると、第 1 ターゲットから酸素原子および金属原子を含む原子が叩き出され、プルーム P が発生する。換言すれば、このプルーム P が絶縁層 1 5 に向かって照射される。そして、このプ

ルームPは、絶縁層15（基板11）上に接触するようになる。

また、これとほぼ同時に、絶縁層15の表面に対して、イオンビームIを所定角度傾斜させて照射する。

これにより、絶縁層15上に、面内配向されたバッファ層12の第1層が形成される（図9〔1F'〕）。

次に、第1ターゲットに対するレーザー光の照射（ルームPの発生）を継続させつつ、イオンビームの照射（イオンビームアシスト）を一定時間中止する。これにより、上記第1層上に、バッファ層12の第2層がエピタキシャル成長により形成される（図9〔1F〕）。

なお、イオンビームの照射を中止した後、イオンビームの照射を再開してもよく、イオンビームの照射の再開及び中止を複数回繰り返しても良い。

なお、前記原子を第1ターゲットから叩き出す方法としては、レーザー光を第1ターゲット表面へ照射する方法の他、例えば、アルゴンガス（不活性ガス）プラズマ、電子線等を第1ターゲット表面へ照射（入射）する方法を用いることもできる。

これらの中でも、前記原子を第1ターゲットから叩き出す方法としては、特に、レーザー光を第1ターゲット表面へ照射する方法が好ましい。かかる方法によれば、レーザー光の入射窓を備えた簡易な構成の真空装置を用いて、容易かつ確実に、原子を第1ターゲットから叩き出すことができる。

また、このレーザー光は、好ましくは波長が150～300nm程度、パルス長が1～100ns程度のパルス光とされる。具体的には、レーザー光としては、例えば、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、XeClエキシマレーザーのようなエキシマレーザー、YAGレーザー、YVO<sub>4</sub>レーザー、CO<sub>2</sub>レーザー等が挙げられる。これらの中でも、レーザー光としては、特に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。ArFエキシマレーザーおよびKrFエキシマレーザーは、いずれも、取り扱いが容易であり、また、より効率よく原子を第1ターゲットから叩き出すことができる。

一方、絶縁層15の表面に照射するイオンビームとしては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンのような不活

性ガスのうちの少なくとも1種のイオン、または、これらのイオンと酸素イオンとの混合イオン等が挙げられる。

このイオンビームのイオン源としては、例えば、Kauffmanイオン源等を用いるのが好ましい。このイオン源を用いることにより、イオンビームを比較的容易に生成することができる。

また、イオンビームの絶縁層15の表面の法線方向に対する照射角度（前記所定角度）は、特に限定されないが、 $35 \sim 65^\circ$ 程度とするのが好ましい。特に、NaCl構造の金属酸化物を主材料とするバッファ層12を形成する場合には、前記照射角度を $42 \sim 47^\circ$ 程度、また、フルオライト構造の金属酸化物を主材料とするバッファ層12を形成する場合には、前記照射角度を $52 \sim 57^\circ$ 程度とするのがより好ましい。このような照射角度に設定して、イオンビームを絶縁層15の表面に照射することにより、立方晶（100）配向で、かつ、面内配向したバッファ層12を形成することができる。

このようなバッファ層12の形成における各条件は、バッファ層12が面内配向し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、 $30\text{ Hz}$ 以下とするのが好ましく、 $15\text{ Hz}$ 以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、 $0.5\text{ J/cm}^2$ 以上とするのが好ましく、 $2\text{ J/cm}^2$ 以上とするのがより好ましい。

イオンビーム加速電圧は、 $100 \sim 300\text{ V}$ 程度とするのが好ましく、 $150 \sim 250\text{ V}$ 程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射量は、 $1 \sim 30\text{ mA}$ 程度とするのが好ましく、 $5 \sim 15\text{ mA}$ 程度とするのがより好ましい。

基板11の温度は、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度とするのが好ましく、 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度とするのがより好ましい。

基板11と第1ターゲットとの距離は、 $30\text{ mm} \sim 100\text{ mm}$ 程度とするのが好ましく、 $50 \sim 80\text{ mm}$ 程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、 $1.33 \times 10^{-1}\text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1}\text{ Torr}$ ) 以下とするのが好ましく、 $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ ) 以下とす

るのがより好ましい。

真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300：1～10：1程度とするのが好ましく、150：1～50：1程度とするのがより好ましい。

バッファ層12の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、より効率よく、バッファ層12を面内配向させることができる。

また、このとき、レーザー光およびイオンビームの照射時間を適宜設定することにより、バッファ層12の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、200秒以下とするのが好ましく、100秒以下とするのがより好ましい。イオンビームの照射時間は、レーザー光の照射時間全体のうち20～80%程度の時間が望ましい。イオンビームの照射時間を調整することにより、イオンビームアシスト法による面内配向の層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続した層の厚みを調整することができる。

このようなバッファ層12の形成方法によれば、イオンビームの照射角度を調整するという簡単な方法で、揃える配向方位を任意の方向に調整することが可能である。また、このようにバッファ層12の配向方位を、精度よく揃えることができるので、バッファ層12の平均厚さをより小さくすることができるという利点もある。

以上のようにして、バッファ層12が得られる。

#### [2F] [2G'] [2G] [2H] 下部電極形成工程

次に、バッファ層12上に下部電極13を形成する。この下部電極13は、例えば、次のようにして形成することができる。

まず、前記工程[1F']で詳述したイオンビームアシスト法によるバッファ層12の形成方法と同様に、バッファ層12（基板11）に対向して、前述したような下部電極13の構成元素を含む第2ターゲット（下部電極用ターゲット）が所定距離、離間して配置される。なお、第2ターゲットとしては、目的とする下部電極13の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

前記工程[1F'] [1F] [1G] [1H]に引き続き、バッファ層12上



に、下部電極を構成する各種金属原子（及び該当する場合には酸素原子）を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームがバッファ層12の表面（上面）に接触することにより、下部電極13が膜状に形成される。

このプルームは、前記第2ターゲット表面に、前記工程〔1F'〕と同様に、レーザー光を照射することにより、第2ターゲットから各種金属原子等を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、前記工程〔1F'〕と同様に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。

なお、特に下部電極13としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第7の実施形態においては、前記工程〔1F'〕と同様に、バッファ層12の表面にイオンビームIを照射しつつ、下部電極13を形成する。これにより、面内配向された下部電極13の第1層が形成される。そして、第2ターゲットに対するレーザー光の照射（プルームPの発生）を継続させつつ、イオンビームの照射（イオンビームアシスト）を一定時間中止する。これにより、上記第1層上に、下部電極13の第2層がエピタキシャル成長により形成される。なお、イオンビームの照射を中止した後、イオンビームの照射を再開してもよく、イオンビームの照射の再開及び中止を複数回繰り返しても良い。

また、下部電極13の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率（例えば、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物における組成比）で、バッファ層12上に到達し、下部電極13を形成し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30Hz以下程度とするのが好ましく、15Hz以下程度とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、0.5J/cm<sup>2</sup>以上とするのが好ましく、2J/cm<sup>2</sup>以上とするのがより好ましい。

イオンビームの照射を併用する工程を含む場合、バッファ層12が形成された基板11の温度は、0～100℃程度とするのが好ましく、30～70℃程度とするのがより好ましい。

バッファ層12が形成された基板11と第2ターゲットとの距離は、30～1

・ 0.0mmとするのが好ましく、50～80mm程度とするのがより好ましい。

・ また、イオンビームの照射を併用する工程を含む場合、真空装置内の圧力は、 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ) 以下とするのが好ましく、 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300:1～10:1程度とするのが好ましく、150:1～50:1程度とするのがより好ましい。

下部電極13の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、効率よく下部電極13を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、下部電極13の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、3～90分程度とするのが好ましく、15～45分程度とするのがより好ましい。イオンビームを照射する場合の照射時間は、レーザー光の照射時間全体のうち20～80%程度の時間が望ましい。イオンビームの照射時間を調整することにより、イオンビームアシスト法による面内配向の層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続した層の厚みを調整することができる。

なお、特にバッファ層12としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第1の実施形態においては、この下部電極形成工程により、イオンビームの照射を併用しなくても、下部電極13がバッファ層12上にエピタキシャル成長する。この場合、成膜時の基板11の温度は、300～800℃程度とするのが好ましく、400～700℃程度とするのがより好ましい。また、この場合の真空装置内の圧力は、1気圧以下が好ましく、そのうち、酸素分圧は、例えば、酸素ガス供給下で $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましく、原子状酸素ラジカル供給下で $1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましい。なお、第1の実施形態における下部電極13の形成方法はこれに限らず、CVD法、レーザーアブレーションなどの方法でもよい。

また、特に強誘電体膜24としてイオンビームアシスト法による面内配向の層

を含む第3の実施形態においては、下部電極13は、上記の方法に限らず、例えば、スパッタ法、CVD法、MOCVD法、レーザーアブレーション法など、公知の薄膜形成法によって形成することができる。

以上のようにして、下部電極13が得られる。

#### [3F] [3G] [3H'] [3H] 強誘電体膜形成工程

次に、下部電極13上に強誘電体膜24を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

まず、前記工程[1F']で詳述したイオンビームアシスト法によるバッファ層12の形成方法と同様に、基板11に対向して、前述したような強誘電体膜24の構成元素を含む第3ターゲット（強誘電体膜用ターゲット）が所定距離、離間して配置される。なお、第3ターゲットとしては、目的とする強誘電体膜24の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

前記工程[2F] [2G'] [2G] [2H]に引き続き、下部電極13上に、酸素原子および各種金属原子を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームが下部電極13の表面（上面）に接触することにより、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料（前述した通りである）を含む強誘電体膜24が、例えば正方晶（001）配向で膜状に形成される。

このプルームは、前記第3ターゲット表面に、前記工程[1F']と同様に、レーザー光を照射することにより、第3ターゲットから酸素原子および各種金属原子を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、前記工程[1F']と同様に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。

なお、特に強誘電体膜24としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第8の実施形態においては、前記工程[1F']と同様に、下部電極13の表面にイオンビームIを照射しつつ、強誘電体膜24を形成する。これにより、面内配向された強誘電体膜24の第1層が形成される。そして、第3ターゲットに対するレーザー光の照射（プルームPの発生）を継続させつつ、イオンビームの照射（イオンビームアシスト）を一定時間中止する。これにより、上記第1層上に、強誘電体膜24の第2層がエピタキシャル成長により形成される。なお、

イオンビームの照射を中止した後、イオンビームの照射を再開してもよく、イオンビームの照射の再開及び中止を複数回繰り返しても良い。

また、強誘電体膜 2 4 の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率（すなわち、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料における組成比）で、下部電極 1 3 上に到達し、強誘電体膜 2 4 を形成し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、3 0 H z 以下とするのが好ましく、1 5 H z 以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、0. 5 J / c m<sup>2</sup>以上とするのが好ましく、2 J / c m<sup>2</sup>以上とするのがより好ましい。

イオンビームの照射を併用する工程を含む場合、下部電極 1 3 が形成された基板 1 1 の温度は、0 ～ 1 0 0 ℃程度とするのが好ましく、3 0 ～ 7 0 ℃程度とするのがより好ましい。

下部電極 1 3 が形成された基板 1 1 と第 3 ターゲットとの距離は、3 0 ～ 1 0 0 m m とするのが好ましく、5 0 ～ 8 0 m m 程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射を併用する工程を含む場合、真空装置内の圧力は、 $1.33 \times 10^{-1}$  P a (  $1 \times 10^{-1}$  T o r r ) 以下とするのが好ましく、 $1.33 \times 10^{-3}$  P a (  $1 \times 10^{-3}$  T o r r ) 以下とするのがより好ましい。また、この場合、真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で 3 0 0 : 1 ～ 1 0 : 1 程度とするのが好ましく、1 5 0 : 1 ～ 5 0 : 1 程度とするのがより好ましい。

強誘電体膜 2 4 の形成における各条件を、それぞれ前記範囲とすると、効率よく強誘電体膜 2 4 を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、強誘電体膜 2 4 の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、3 ～ 9 0 分程度とするのが好ましく、1 5 ～ 4 5 分程度とするのがより好ましい。イオンビームを照射する場合の照射時間は、レーザー光の照射時間全体のうち 2 0 ～ 8 0 % 程度の時間が望ましい。イオンビームの照射時間を調整することにより、イオンビームア

- ・ シスト法による面内配向の層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続した層の厚みを調整することができる。

なお、特にバッファ層 1 2 としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第 1 の実施形態と、下部電極 1 3 としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第 2 の実施形態においては、この強誘電体膜形成工程により、イオンビームの照射を併用しなくても、強誘電体膜 2 4 が下部電極 1 3 上にエピタキシャル成長する。この場合、基板 1 1 の温度は、300～800℃程度とするのが好ましく、400～700℃程度とするのがより好ましい。また、真空装置内の圧力は、1 気圧以下が好ましく、そのうち、酸素分圧は、例えば、酸素ガス供給下で  $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましく、原子状酸素ラジカル供給下で  $1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましい。なお、第 1 の実施形態及び第 2 の実施形態における強誘電体膜 2 4 の形成方法はこれに限らず、CVD 法、レーザーアブレーションなどの方法でもよい。

以上のようにして、強誘電体膜 2 4 が得られる。

[4 F] [4 G] [4 H] 下部電極の取出工程

前記工程 [4 A] と同様にして行うことができる。

[5 F] [5 G] [5 H] 上部電極の形成工程

前記工程 [5 A] と同様にして行うことができる。

以上のような工程 [1 F'] ～ [5 F]、[1 G] ～ [5 G] 或いは [1 H] ～ [5 H] を経て、それぞれ第 6、第 7 或いは第 8 の実施形態によるキャパシタ 2 0 0 が製造される。

### < 1 3. 強誘電体デバイスの構成 (9 ～ 1 1) >

次に、第 9 実施形態～第 1 1 実施形態の強誘電体デバイスであるキャパシタについて説明する。第 9 実施形態～第 1 1 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 は、図 1 に示す第 1 実施形態と同様の構成を有している。

特に、第 9 の実施形態は中間膜であるバッファ層 1 2 の被形成面にイオンビームが照射されたもの、第 1 0 の実施形態は下部電極 1 3 の被形成面にイオンビーム

ムが照射されたもの、第 11 の実施形態は強誘電体膜 24 の被形成面にイオンビームが照射されたものである。

第 9 の実施形態におけるバッファ層 12 の被形成面、第 10 の実施形態における下部電極 13 の被形成面、第 11 の実施形態における強誘電体膜 24 の被形成面は、いずれも、イオンビームの照射により表面処理されるので、結晶面が所定の方角を向いたものは表面に残り、それ以外のものがエッチングされていく。従って、第 9 の実施形態におけるバッファ層 12、第 9、第 10 の実施形態における下部電極 13、第 9、第 10 及び第 11 の実施形態における強誘電体膜 24 は、それぞれ下層の影響を受けて結晶成長するため、いずれも配向性が良好な層となる。それぞれ下層の上にエピタキシャル成長する場合には、より配向性が良好な層となる。

#### < 13-1. 基板 >

基板 11 は、バッファ層 12、下部電極 13 等を支持する機能を有するものであり、平板状をなす部材で構成されている。

基板 11 としては、例えば、Si 基板、SOI (Si on Insulator) 基板等を用いることができる。この場合、その表面が自然酸化膜又は熱酸化膜である SiO<sub>2</sub> 膜や、窒化珪素、窒化酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの各種金属材料等で覆われているものを用いることができる。

また、基板 11 は、各種樹脂基板、各種ガラス基板等で構成されていてもよい。この場合、基板 11 としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) 等のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリ (4-メチルペンテン-1)、アイオノマー、アクリル系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体 (ABS 樹脂)、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS 樹脂)、ブタジエンスチレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリビニルアルコール (PVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリシク

ロヘキサンテレフタレート (PCT) 等のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルイミド、ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、芳香族ポリエステル (液晶ポリマー)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、その他フッ素系樹脂、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、トランスポリイソプレン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系等の各種熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ポリウレタン等、またはこれらを主とする共重合体、ブレンド体、ポリマーアロイ等の各種樹脂材料、または、各種ガラス材料等で構成される基板を用いることができる。

これらのSi基板、SOI基板、各種樹脂基板、各種ガラス基板等は、いずれも、汎用的な基板である。このため、基板11として、これらの基板を用いることにより、強誘電体デバイスの製造コストを削減することができる。

基板11の平均厚さは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度であるのが好ましく、 $100\sim 600\mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。基板11の平均厚さを、前記範囲内とすることにより、強誘電体デバイスは、十分な強度を確保しつつ、その薄型化 (小型化) を図ることができる。

基板11上には、薄膜よりなる絶縁層15が形成されている。この絶縁層15の組成は特に限定されないが、例えば、NaCl構造の金属酸化物を含むものが好ましく、これらを主材料とするものがより好ましい。

NaCl構造の金属酸化物としては、MgO、CaO、SrO、BaO、MnO、FeO、CoO、NiO、又はこれらを含む固溶体などが挙げられるが、これらの中でも、特に、MgO、CaO、SrO、BaO、NiO及びこれらの固溶体のうち少なくとも1種を用いるのが好ましい。

また、絶縁層15は、例えば、立方晶 (100) 配向、立方晶 (110) 配向、立方晶 (111) 配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、立

方晶(100)配向であるのが好ましい。絶縁層15を立方晶(100)配向とすることにより、絶縁層15の平均厚さを比較的小さくすることができる。このため、例えばMgO、CaO、SrO、BaOのような潮解性を示すNaCl構造の金属酸化物で絶縁層15を構成する場合であっても、製造時および使用時に空気中の水分で劣化するという不都合を好適に防止して、実用可能な強誘電体デバイスとすることができる。

このような観点からは、絶縁層15は、できるだけ薄く形成するのが好ましく、具体的には、その平均厚さが10nm以下であるのが好ましく、5nm以下であるのがより好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

また、このように絶縁層15の平均厚さを小さくすることにより、例えば強誘電体メモリを作製する場合において、この強誘電体メモリのデザインルールの微細化に伴って必要となる薄型(例えば10nmオーダー厚)のキャパシタを作製することができるという利点もある。

#### <13-2. バッファ層>

絶縁層15上には、薄膜よりなるバッファ層12が形成されている。

バッファ層12を設けることにより、絶縁層15と下部電極13との優れた接合性(密着性)を得ることもできる。

このようなバッファ層12の組成は、例えば、イットリア安定化ジルコニア、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ などのフルオライト構造化合物、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などの希土類酸化物c型、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、ダイヤモンド、アルミナ等の高ヤング率及び高靱性材料、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ などの遷移金属酸化物、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ などの絶縁性複合酸化物、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaSrCuO}_4$ 、 $\text{LaCaMnO}_3$ などの導電性複合酸化物、MgO、CaO、SrO、BaO、MnO、FeO、CoO、NiOなどのNaCl構造化合物が好ましい。

フルオライト構造化合物としては、特に、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 及びこれらの固溶体が好ましい。このようなフルオライト構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

NaCl構造化合物としては、特に、MgO、CaO、SrO、BaO、Ni



・ O及びこれらの固溶体が好ましい。このようなNaCl構造の金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物との格子不整合が特に小さい。

バッファ層12は、例えば、立方晶(100)配向、立方晶(110)配向、立方晶(111)配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、立方晶(100)配向であるのが好ましい。バッファ層12を立方晶(100)配向とすることにより、バッファ層12の平均厚さを比較的小さくすることができる。このため、例えばMgO、CaO、SrO、BaOのような潮解性を示すNaCl構造の金属酸化物でバッファ層12を構成する場合であっても、製造時および使用時に空気中の水分で劣化するという不都合を好適に防止して、実用可能な強誘電体デバイスとすることができる。

このような観点からは、バッファ層12は、できるだけ薄く形成するのが好ましく、具体的には、その平均厚さが10nm以下であるのが好ましく、5nm以下であるのがより好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

また、このようにバッファ層12の平均厚さを小さくすることにより、例えば強誘電体メモリを作製する場合において、この強誘電体メモリのデザインルールの微細化に伴って必要となる薄型(例えば10nmオーダー厚)のキャパシタを作製することができるという利点もある。

また、バッファ層12の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第9の実施形態においては、バッファ層12は下層の影響を受けて結晶成長し、配向方位が揃ったものとなる。

#### <13-3. 下部電極>

バッファ層12上には、下部電極13が形成されている。この下部電極13の組成は、例えば、Pt、Ir、Ti、Rh、Ruなどの金属材料で構成することが望ましい。これら金属材料の層を複数形成してもよい。例えば、20nm厚のTi/20nm厚のIr/140nm厚のPtという層構造で下部電極を構成する。

また、下部電極13の組成は、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むものでもよい。この場合、好ましくはペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするものである。

ペロブスカイト構造を有する金属酸化物としては、例えば、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{BaRuO}_3$ 、 $\text{SrVO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_x$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ または、これらを含む固溶体等が挙げられる。これらのペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、導電性や化学的安定性に優れている。このため、下部電極13も、導電性や化学的安定性に優れたものとすることができる。

ペロブスカイト構造を有する下部電極13は、例えば、擬立方晶(100)配向、擬立方晶(110)配向、擬立方晶(111)配向等のいずれであってもよいが、これらの中でも、特に、擬立方晶(100)配向または擬立方晶(110)配向であるものが好ましい。

また、下部電極13の平均厚さは、特に限定されないが、10～300nm程度とするのが好ましく、50～150nm程度とするのがより好ましい。これにより、下部電極13は、電極としての機能を十分に発揮することができるとともに、強誘電体デバイスの大型化を防止することができる。

また、バッファ層12の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第9の実施形態においては、上述の通りバッファ層12の配向方位が揃っているので、下部電極13は下層の影響を受けて結晶成長し、配向方位が揃ったものとなる。

また、下部電極13の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第10の実施形態においては、下部電極13は下層の影響を受けて結晶成長し、配向方位が揃ったものとなる。

#### <13-4. 強誘電体膜>

この下部電極13上には、強誘電体膜24が形成されている。

バッファ層12の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第9の実施形態と、下部電極13の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第10の実施形態においては、前述の通り下部電極13の配向方位が揃っているので、この下部電極13上に強誘電体膜24を形成することにより、強誘電体膜24は、配向方位が揃ったものとなる。特に、強誘電体膜24は、下部電極上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

また、強誘電体膜 24 の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第 1-1 の実施形態においては、強誘電体膜 24 の配向方位が揃ったものとなる。

従って、第 9 の実施形態乃至第 11 の実施形態のいずれにおいても、キャパシタ 200 は、例えば残留分極が増大、抗電界が低減等する。すなわち、キャパシタ 200 は、各種特性が向上する。このため、このようなキャパシタ 200 を用いて強誘電体メモリを作製した場合には、かかる強誘電体メモリをヒステリシス曲線の角型性に優れたものとすることができる。

強誘電体膜 24 は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、正方晶 (001) 配向であるもの、菱面体晶 (100) 配向であるもののいずれであってもよいが、特に、正方晶 (001) 配向であるものが好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、例えば、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT)、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$  (PLZT)、 $(Ba, Sr)TiO_3$  (BST)、 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $Pb(Zn, Nb)O_3$  (PZN)、 $Pb(Mg, Nb)O_3$  (PMN)、 $PbFeO_3$ 、 $PbWO_3$  のようなペロブスカイト構造の金属酸化物、 $SrBi_2(Ta, Nb)_2O_9$ 、 $(Bi, La)_4Ti_3O_{12}$  のような Bi 層状化合物、または、これらを含む固溶体 (PMN-PT、PZN-PT 等) が挙げられる。

なお、下部電極 13 が、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含むもの (特に、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を主材料とするもの) である場合、このペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、下部電極 13 上には、強誘電体膜 24 を、容易かつ確実に、正方晶 (001) 配向でエピタキシャル成長させることができる。また、得られる強誘電体膜 24 は、下部電極 13 との接合性が向上する。

また、強誘電体膜 24 の平均厚さは、特に限定されないが、50~300 nm 程度であるのが好ましく、100~200 nm 程度であるのがより好ましい。強

誘電体膜 24 の平均厚さを、前記範囲とすることにより、キャパシタ 200 の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得るキャパシタ 200 とすることができる。

#### < 13-5. 上部電極 >

強誘電体膜 24 上には、櫛歯状（または帯状）をなす上部電極 25 が形成されている。

この上部電極 25 の構成材料としては、例えば、Pt、Ir、Au、Ag、Ru、または、これらを含む合金等のうちの、1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

また、上部電極 25 の平均厚さは、特に限定されないが、10～300 nm 程度であるのが好ましく、50～150 nm 程度であるのがより好ましい。

#### < 14. 強誘電体デバイスの製造方法（9～11） >

次に、このような強誘電体デバイスであるキャパシタ 200 の第 9～第 11 の実施形態による製造方法について、図 12～図 14 を参照しつつ説明する。図 12 が第 9 実施形態に、図 13 が第 10 実施形態に、図 14 が第 11 実施形態にそれぞれ相当する。

以下に示すキャパシタ 200 の製造方法は、基板 11 上に絶縁層 15 を形成する工程（絶縁層形成工程）及び中間膜であるバッファ層 12 を形成する工程（バッファ層形成工程）と、バッファ層 12 上に下部電極 13 を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極 13 上に強誘電体膜 24 を形成する工程（強誘電体膜形成工程）と、強誘電体膜 24 の一部を除去する工程（下部電極取出工程）と、強誘電体膜 24 上に上部電極 25 を形成する工程（上部電極形成工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

まず、基板 11 を用意する。この基板 11 には、厚さが均一で、たわみや傷のないものが好適に使用される。

#### [O I] [O J] [O K] 絶縁層形成工程

まず、基板 11 上に絶縁層 15 を形成する。この絶縁層 15 は、例えば、スパッタ法、CVD 法、MOCVD 法、レーザーアブレーション法など、公知の薄膜形成法によって形成することができる。

#### 〔1 I〕〔1 J〕〔1 K〕バッファ層形成工程

次に、絶縁層 1 5 上にバッファ層 1 2 を形成する。このバッファ層 1 2 は、例えば、次のようにして形成することができる。

まず、基板 1 1 を基板ホルダーに装填して、真空装置内に設置する。

なお、この真空装置内には、基板 1 1 に対向して、前述したようなバッファ層 1 2 の構成元素を含む第 1 ターゲット（バッファ層用ターゲット）が所定距離、離間して配置されている。なお、第 1 ターゲットとしては、目的とするバッファ層 1 2 の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

バッファ層 1 2 の被形成面にイオンビームを照射する第 9 の実施形態においては、バッファ層 1 2 の成膜に先立ち、絶縁層 1 5 の表面に対して、イオンビーム I を所定角度傾斜させて照射する（図 1 2〔0 I〕）。

絶縁層 1 5 の表面に照射するイオンビームとしては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンのような不活性ガスのうちの少なくとも 1 種のイオン、または、これらのイオンと酸素イオンとの混合イオン等が挙げられる。

このイオンビームのイオン源としては、例えば、Kauffman イオン源等を用いるのが好ましい。このイオン源を用いることにより、イオンビームを比較的容易に生成することができる。

また、イオンビームの絶縁層 1 5 の表面の法線方向に対する照射角度（前記所定角度）は、特に限定されないが、 $35 \sim 65^\circ$  程度とするのが好ましい。特に、絶縁層 1 5 が NaCl 構造の金属酸化物を主材料とする場合には、前記照射角度を  $42 \sim 47^\circ$  程度とし、また、フルオライト構造の金属酸化物を主材料とする場合には、前記照射角度を  $52 \sim 57^\circ$  程度とするのがより好ましい。このような照射角度に設定して、イオンビームを絶縁層 1 5 の表面に照射することにより、絶縁層 1 5 の表面を面内配向させることができる。

イオンビーム加速電圧は、 $100 \sim 300$  V 程度とするのが好ましく、 $150 \sim 250$  V 程度とするのがより好ましい。

また、イオンビームの照射量は、 $1 \sim 30$  mA 程度とするのが好ましく、 $5 \sim 15$  mA 程度とするのがより好ましい。

次いで、例えばレーザー光を第1ターゲットに照射すると、第1ターゲットから酸素原子および金属原子を含む原子が叩き出され、プルームが発生する。換言すれば、このプルームが絶縁層15に向かって照射される。そして、このプルームは、絶縁層15（基板11）上に接触し、バッファ層12が形成される（〔1 I〕〔1 J〕〔1 K〕）。かかるターゲット照射によるバッファ層12の形成は、第9～第11実施形態において共通とすることができる。

なお、前記原子を第1ターゲットから叩き出す方法としては、レーザー光を第1ターゲット表面へ照射する方法の他、例えば、アルゴンガス（不活性ガス）プラズマ、電子線等を第1ターゲット表面へ照射（入射）する方法を用いることもできる。

これらの中でも、前記原子を第1ターゲットから叩き出す方法としては、特に、レーザー光を第1ターゲット表面へ照射する方法が好ましい。かかる方法によれば、レーザー光の入射窓を備えた簡易な構成の真空装置を用いて、容易かつ確実に、原子を第1ターゲットから叩き出すことができる。

また、このレーザー光は、好ましくは波長が150～300nm程度、パルス長が1～100ns程度のパルス光とされる。具体的には、レーザー光としては、例えば、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、XeClエキシマレーザーのようなエキシマレーザー、YAGレーザー、YVO<sub>4</sub>レーザー、CO<sub>2</sub>レーザー等が挙げられる。これらの中でも、レーザー光としては、特に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。ArFエキシマレーザーおよびKrFエキシマレーザーは、いずれも、取り扱いが容易であり、また、より効率よく原子を第1ターゲットから叩き出すことができる。

このようなバッファ層12の形成における各条件は、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30Hz以下とするのが好ましく、15Hz以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、0.5J/cm<sup>2</sup>以上とするのが好ましく、2J/cm<sup>2</sup>以上とするのがより好ましい。

基板11の温度は、0～100℃程度とするのが好ましく、40～70℃程度

とするのがより好ましい。

基板 1 1 と第 1 ターゲットとの距離は、30 mm～100 mm 程度とするのが好ましく、50～80 mm 程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、 $133 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ) 以下とするのが好ましく、 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 以下とするのがより好ましい。

真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で 300 : 1～10 : 1 程度とするのが好ましく、150 : 1～50 : 1 程度とするのがより好ましい。

バッファ層 1 2 の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、より効率よく、バッファ層 1 2 をエピタキシャル成長により形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、バッファ層 1 2 の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、200 秒以下とするのが好ましく、100 秒以下とするのがより好ましい。

以上のようにして、バッファ層 1 2 が得られる。

#### [2 I] [2 J] [2 K] 下部電極形成工程

次に、バッファ層 1 2 上に下部電極 1 3 を形成する。この下部電極 1 3 は、例えば、次のようにして形成することができる。

まず、前記工程 [1 I] で詳述した絶縁膜 1 5 及びバッファ層 1 2 の形成方法と同様に、真空装置内で、バッファ層 1 2 (基板 1 1) に対向して、前述したような下部電極 1 3 の構成元素を含む第 2 ターゲット (下部電極用ターゲット) が所定距離、離間して配置される。なお、第 2 ターゲットとしては、目的とする下部電極 1 3 の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

前記工程 [1 I] [1 J] [1 K] に引き続き、バッファ層 1 2 上に、下部電極を構成する各種金属原子 (及び該当する場合には酸素原子) を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームがバッファ層 1 2 の表面 (上面) に接触することにより、下部電極 1 3 が膜状に形成される。

このプルームは、前記第 2 ターゲット表面に、前記工程 [1 I] と同様に、レ

- ・レーザー光を照射することにより、第2ターゲットから各種金属原子等を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、前記工程〔1 I〕と同様に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。

なお、特に下部電極13の被形成面にイオンビームを照射する第10の実施形態においては、下部電極13の形成に先立ち、前記工程〔0 I〕〔1 I〕と同様にバッファ層12の表面にイオンビームIを照射した後、下部電極13を形成する。これにより、面内配向されたバッファ層12上に下部電極13がエピタキシャル成長により形成される。

また、下部電極13の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率（例えば、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物における組成比）で、バッファ層12上に到達し、下部電極13を形成し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30Hz以下程度とするのが好ましく、15Hz以下程度とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、0.5J/cm<sup>2</sup>以上とするのが好ましく、2J/cm<sup>2</sup>以上とするのがより好ましい。

バッファ層12が形成された基板11と第2ターゲットとの距離は、30～100mmとするのが好ましく、50～80mm程度とするのがより好ましい。真空装置内の雰囲気は、不活性ガスと酸素との混合比を、体積比で300：1～10：1程度とするのが好ましく、150：1～50：1程度とするのがより好ましい。

下部電極13の形成における各条件を、それぞれ、前記範囲とすると、効率よく下部電極13を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、下部電極13の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、3～90分程度とするのが好ましく、15～45分程度とするのがより好ましい。

また、成膜時の基板11の温度は、300～800℃程度とするのが好ましく、



・ 400～700℃程度とするのがより好ましい。また、この場合の真空装置内の圧力は、1気圧以下が好ましく、そのうち、酸素分圧は、例えば、酸素ガス供給下で $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましく、原子状酸素ラジカル供給下で $133 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましい。

また、特に強誘電体膜24の被形成面にイオンビームを照射する第3の実施形態においては、下部電極13は、上記の方法に限らず、例えば、スパッタ法、CVD法、MOCVD法、レーザーアブレーション法など、公知の薄膜形成法によって形成することができる。

以上のようにして、下部電極13が得られる。

#### [3I] [3J] [3K] 強誘電体膜形成工程

次に、下部電極13上に強誘電体膜24を形成する。これは、例えば、次のようにして行うことができる。

まず、前記工程[1I]で詳述したバッファ層12の形成方法と同様に、基板11に対向して、前述したような強誘電体膜24の構成元素を含む第3ターゲット（強誘電体膜用ターゲット）が所定距離、離間して配置される。なお、第3ターゲットとしては、目的とする強誘電体膜24の組成と同一の組成または近似組成のものが好適に使用される。

前記工程[2I] [2J] [2K]に引き続き、下部電極13上に、酸素原子および各種金属原子を含む原子のプルームを照射する。そして、このプルームが下部電極13の表面（上面）に接触することにより、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料（前述した通りである）を含む強誘電体膜24が、例えば正方晶（001）配向で膜状に形成される。

このプルームは、前記第3ターゲット表面に、前記工程[1I]と同様に、レーザー光を照射することにより、第3ターゲットから酸素原子および各種金属原子を含む原子を叩きだして、発生させるのが好ましい。

このようなレーザー光は、前記工程[1I]と同様に、ArFエキシマレーザーまたはKrFエキシマレーザーが好適である。

また、強誘電体膜24の形成における各条件は、各種金属原子が、所定の比率

（すなわち、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料における組成比）で、下部電極 13 上に到達し、強誘電体膜 24 を形成し得るものであればよく、例えば、次のようにすることができる。

レーザー光の周波数は、30 Hz 以下とするのが好ましく、15 Hz 以下とするのがより好ましい。

レーザー光のエネルギー密度は、0.5 J/cm<sup>2</sup>以上とするのが好ましく、2 J/cm<sup>2</sup>以上とするのがより好ましい。

下部電極 13 が形成された基板 11 の温度は、300～800℃程度とするのが好ましく、400～700℃程度とするのがより好ましい。下部電極 13 が形成された基板 11 と第 3 ターゲットとの距離は、30～100 mm とするものが好ましく、50～80 mm 程度とするのがより好ましい。

また、真空装置内の圧力は、1 気圧以下が好ましく、そのうち、酸素分圧は、例えば、酸素ガス供給下で  $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましく、原子状酸素ラジカル供給下で  $133 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ) 以上とするのが好ましい。

強誘電体膜 24 の形成における各条件を、それぞれ前記範囲とすると、効率よく強誘電体膜 24 を形成することができる。

また、このとき、レーザー光の照射時間を適宜設定することにより、強誘電体膜 24 の平均厚さを前述したような範囲に調整することができる。このレーザー光の照射時間は、前記各条件によっても異なるが、通常、3～90 分程度とするのが好ましく、15～45 分程度とするのがより好ましい。

なお、特にバッファ層 12 の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第 9 の実施形態と、下部電極 13 の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第 10 の実施形態においては、この強誘電体膜形成工程により、強誘電体膜 24 が下部電極 13 上にエピタキシャル成長する。なお、第 9 又は第 10 の実施形態における強誘電体膜 24 の形成方法はこれに限らず、CVD 法、レーザーアブレーションなどの方法でもよい。

なお、特に強誘電体膜 24 の被形成面にイオンビームの照射による面内配向の層を含む第 11 の実施形態においては、前記工程 [0 I] [1 I] と同様に、強

・誘電体膜 2 4 の形成に先立ち、下部電極 1 3 の表面にイオンビームを照射した後、  
・上述の方法により強誘電体膜 2 4 をエピタキシャル成長により形成する。

以上のようにして、強誘電体膜 2 4 が得られる。

[4 I] [4 J] [4 K] 下部電極の取出工程

前記工程 [4 A] と同様にして行うことができる。

[5 I] [5 J] [5 K] 上部電極の形成工程

前記工程 [5 A] と同様にして行うことができる。

以上のような工程 [0 I] ~ [5 I]、[0 J] ~ [5 J] 或いは [0 K] ~ [5 K] を経て、それぞれ第 9、第 10 或いは第 11 の実施形態によるキャパシタ 2 0 0 が製造される。

#### < 1 5 . 圧電体デバイスの構成 (1) >

図 1 5 は、本発明の第 1 実施形態による圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドを示す断面図である。

まず、図 1 5 に示す圧電体デバイス 5 4 について、前記第 1 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 との相違点を中心に説明する。圧電体デバイス 5 4 は、基板 5 2、基板 5 2 上の振動板 5 3、振動板 5 3 上の下部電極 5 4 2、下部電極 5 4 2 上の圧電体膜 5 4 3、および圧電体膜 5 4 3 上の上部電極 5 4 1 を有している。

この下部電極 5 4 2 上には、圧電体膜 5 4 3 がイオンビームアシスト法により面内配向に形成されている。これにより、圧電体デバイス 5 4 は、例えば電界歪み特性等の各種特性が向上する。また、圧電体膜 5 4 3 は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、菱面体晶 (1 0 0) 配向であるもの、正方晶 (0 0 1) 配向であるもの、立方晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長しているもの、擬立方晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長しているもの、のいずれであってもよいが、特に、菱面体晶 (1 0 0) 配向であるものが好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、前記第 1 実施形態に

よるキャパシタ 200 で挙げたのと同様のものを用いることができる。特に、 $Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料 PMN と、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT,  $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体  $PMN_y-PZT_{1-y}$  を含むことが望ましい。特に、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  と PZT の固溶体、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  と PZT の固溶体が望ましい。これにより、圧電体デバイス 54 は、圧電特性その他の各種特性が特に優れたものとなる。

また、圧電体膜 543 の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、100～3000 nm 程度であるのが好ましく、500～2000 nm 程度であるのがより好ましい。圧電体膜 543 の平均厚さを、前記範囲とすることにより、圧電体デバイス 54 の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得る圧電体デバイスとすることができる。

圧電体膜 543 上には、上部電極 541 が形成されている。この上部電極 541 の構成材料および平均厚さは、それぞれ、前記第 1 実施形態によるキャパシタ 200 で記載した上部電極 25 と同様とすることができる。

#### < 16. 圧電体デバイスの製造方法 (1) >

次に、図 16 に基づき、第 1 実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明する。

以下に示す圧電体デバイス 54 の製造方法は、基板 52 上に振動板 53 を形成する工程（振動板形成工程）及び振動板 53 上に下部電極 542 を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極 542 上に圧電体膜 543 を形成する工程（圧電体膜形成工程）と、圧電体膜 543 上に上部電極 25 を形成する工程（上部電極形成工程）と、圧電体膜及び上部電極をパターニングする工程（パターニング工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

##### [1a] 振動板形成工程

前記第 1 実施形態のキャパシタ 200 の製造工程 [1A] のバッファ層形成工

程と同様にして行う。

#### 〔2 a〕 下部電極形成工程

前記第1実施形態のキャパシタ200の製造工程〔2 A〕と同様にして行う。

#### 〔3 a〕 圧電体膜形成工程

次に、下部電極542上に圧電体膜543を形成する。これは、前記工程〔3 A〕と同様にして、イオンビームアシスト法により行うことができ、面内配向の圧電体膜を形成することができる。

#### 〔4 a〕 上部電極形成工程

次に図16〔4 a〕に示すように、圧電体薄膜543上に上部電極541を形成する。具体的には、上部電極541として白金（Pt）等を100nmの膜厚に直流スパッタ法で成膜する。

#### 〔5 a〕 パターニング工程

図16〔5 a〕に示すように、圧電体薄膜543及び上部電極541を所定形状に加工して圧電体デバイスを形成する。具体的には、上部電極541上にレジストをスピンコートした後、所定形状に露光・現像してパターニングする。残ったレジストをマスクとして上部電極541、圧電体薄膜543をイオンミリング等でエッチングする。

以上のような工程〔1 a〕～〔5 a〕を経て、第1実施形態による圧電体デバイス54が製造される。

### < 17. 圧電体デバイスの構成（2） >

次に、第2実施形態の圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドについて説明する。第2実施形態による圧電体デバイス54及び液体吐出ヘッド50は、図15に示す第1実施形態と同様の構成を有している。特に本実施形態では、圧電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体543'とした後焼成するプロセスの実行によって圧電体膜543が形成されている。この工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射することで、圧電体膜543が形成されている。

圧電体膜543は、このようにイオンビームアシスト法を導入したゾルゲル法

- ・により形成されているので、圧電体膜 5 4 3 は、配向方位が揃ったものとなる。
- ・これにより、圧電体デバイス 5 4 は、例えば電界歪み特性等の各種特性が向上する。

圧電体膜 5 4 3 以外の構成は上記第 1 実施形態の圧電体デバイスと同様である。

#### < 18. 圧電体デバイスの製造方法 (2) >

次に、このような第 2 実施形態による圧電体デバイス 5 4 の製造方法について、図 17 を参照しつつ説明する。この圧電体デバイス 5 4 は、以下の工程により製造することができる。

##### [ 1 b ] 振動板形成工程

第 1 実施形態の圧電体デバイスの製造工程 [ 1 a ] と同様にして行う。

##### [ 2 b ] 下部電極形成工程

第 1 実施形態の圧電体デバイスの製造工程 [ 2 a ] と同様にして行う。

##### [ 3 b' ] [ 3 b ] 圧電体膜形成工程

次に、下部電極 5 4 2 上に圧電体膜 5 4 3 を形成する。これは、前記第 2 実施形態のキャパシタ 2 0 0 の製造工程 [ 3 B' ] [ 3 B ] と同様にして、イオンビームアシスト法を導入したゾルゲル法により行うことができる。

圧電体膜 5 4 3 を厚膜化する場合には、上記のような前駆体膜の形成から焼成に至るプロセスを複数回繰り返す。例えば 1 回の焼成につき塗布する前駆体膜の膜厚を 2 0 0 nm とし、これを 6 回繰り返すことで、膜厚 1 2 0 0 nm の圧電体膜 5 4 3 を形成することができる。

##### [ 4 b ] 上部電極形成工程

第 1 実施形態の圧電体デバイスの製造工程 [ 4 a ] と同様にして行う。

##### [ 5 b ] パターニング工程

第 1 実施形態の圧電体デバイスの製造工程 [ 5 a ] と同様にして行う。

以上のような工程 [ 1 b ] ~ [ 5 b ] を経て、第 2 実施形態による圧電体デバイス 5 4 が製造される。

#### < 19. 圧電体デバイスの構成 (3) >

次に、第 3 実施形態の圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドについ

て説明する。第3実施形態による圧電体デバイス54及び液体吐出ヘッド50は、図15に示す第1実施形態と同様の構成を有している。特に本実施形態では、下部電極542が、振動板53上にイオンビームアシスト法により面内配向されて形成されている。この下部電極542上に、圧電体膜543が形成されている。これにより、圧電体膜543は、配向方位が揃ったものとなる。

これにより、圧電体デバイス54は、例えば電界歪み特性等の各種特性が向上する。また、圧電体膜543は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、菱面体晶(100)配向であるもの、正方晶(001)配向であるもの、立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しているもの、擬立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しているもの、のいずれであってもよいが、特に、菱面体晶(100)配向であるものが望ましい。また、下部電極上542上にエピタキシャル成長しているものが好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、前記第3実施形態によるキャパシタ200で挙げたのと同様のものを用いることができる。特に、 $Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT,  $0 \leq x \leq 1.0$ )との固溶体 $PMN_y-PZT_{1-y}$ を含むことが望ましい。特に、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ とPZTの固溶体、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ とPZTの固溶体が望ましい。これにより、圧電体デバイス54は、圧電特性その他の各種特性が特に優れたものとなる。

なお、下部電極542がペロブスカイト構造を有する金属酸化物である場合は、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、下部電極542上には、圧電体膜543を、容易かつ確実に、菱面体晶(10

- ・ 0) 配向でエピタキシャル成長させることができる。また、圧電体膜 5 4 3 は、下部電極 5 4 2 との接合性が向上する。

また、圧電体膜 5 4 3 の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、1 0 0 ～ 3 0 0 0 n m 程度であるのが好ましく、5 0 0 ～ 2 0 0 0 n m 程度であるのがより好ましい。圧電体膜 5 4 3 の平均厚さを、前記範囲とすることにより、圧電体デバイス 5 4 の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得る圧電体デバイスとすることができる。

圧電体膜 5 4 3 上には、上部電極 5 4 1 が形成されている。この上部電極 5 4 1 の構成材料および平均厚さは、それぞれ、前記キャパシタ 2 0 0 で記載した上部電極 2 5 と同様とすることができる。

#### < 2 0 . 圧電体デバイスの製造方法 ( 3 ) >

次に、図 1 8 に基づき、圧電体デバイスの製造方法について説明する。この圧電体デバイス 5 4 は、以下の工程により製造することができる。

##### [ 1 c ] 振動板形成工程

前記第 3 実施形態のキャパシタ 2 0 0 の製造工程 [ 1 C ] のバッファ層形成工程と同様に行う。

##### [ 2 c ] 下部電極形成工程

前記第 3 実施形態のキャパシタ 2 0 0 の製造工程 [ 2 C ] と同様にして、イオンビームアシスト法により行う。

##### [ 3 c ] 圧電体膜形成工程

次に、下部電極 5 4 2 上に圧電体膜 5 4 3 を形成する。これは、前記工程 [ 3 C ] と同様にして行うことができる。

##### [ 4 c ] 上部電極形成工程

次に、圧電体薄膜 5 4 3 上に上部電極 5 4 1 を形成する。具体的には、上部電極 5 4 1 として白金 ( P t ) 等を 1 0 0 n m の膜厚に直流スパッタ法で成膜する。

##### [ 5 c ] パターニング工程

圧電体薄膜 5 4 3 及び上部電極 5 4 1 を所定形状に加工して圧電体デバイスを形成する。具体的には、上部電極 5 4 1 上にレジストをスピコートした後、所定形状に露光・現像してパターニングする。残ったレジストをマスクとして上部



電極 5 4 1、圧電体薄膜 5 4 3 をイオンミリング等でエッチングする。

・ 以上のような工程 [1 c] ~ [5 c] を経て、圧電体デバイス 5 4 が製造される。

#### < 2 1. 圧電体デバイスの構成 (4) >

次に、第 4 実施形態の圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドについて説明する。第 4 実施形態による圧電体デバイス 5 4 及び液体吐出ヘッド 5 0 は、図 1 5 に示す第 1 実施形態と同様の構成を有している。特に本実施形態では、振動板 5 3 は、基板 5 2 上にイオンビームアシスト法により面内配向に形成されている。本実施形態では振動板 5 3 を備えることにより、中間膜が振動板として機能する。振動板 5 3 の組成としては、MgO、CaO、SrO、BaO、NiO などの NaCl 構造化合物が望ましい。振動板 5 3 の下層には、図示しないバッファ層を備えていてもよい。

この振動板 5 3 上に、下部電極 5 4 2 が形成されている。この下部電極 5 4 2 上に、圧電体膜 5 4 3 が形成されている。これにより、下部電極 5 4 2 及び圧電体膜 5 4 3 は、配向方位が揃ったものとなり、圧電体デバイス 5 4 は、例えば電界歪み特性等の各種特性が向上する。

また、下部電極 5 4 2 は、上記第 4 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 と同様の材料で構成することができるが、特に振動板 5 3 上にエピタキシャル成長しているものが望ましい。

なお、下部電極 5 4 2 が、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物である場合、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、下部電極 5 4 2 上には、圧電体膜 5 4 3 を、容易かつ確実に、菱面体晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長させることができる。また、圧電体膜 5 4 3 は、下部電極 5 4 2 との接合性が向上する。

圧電体膜 5 4 3 は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、菱面体晶 (1 0 0) 配向であるもの、正方

晶(001)配向であるもの、立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しているもの、擬立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しているもの、のいずれであってもよいが、特に、菱面体晶(100)配向であるものが好ましい。また、下部電極上542上にエピタキシャル成長しているものが好ましい。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、前記第4実施形態によるキャパシタ200で挙げたのと同様のものを用いることができる。特に、 $Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT,  $0.0 \leq x \leq 1.0$ )との固溶体 $PMN_y-PZT_{1-y}$ を含むことが望ましい。特に、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ とPZTの固溶体、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ とPZTの固溶体が望ましい。これにより、圧電体デバイス54は、圧電性その他の各種特性が特に優れたものとなる。

また、圧電体膜543の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、100～3000nm程度であるのが好ましく、500～2000nm程度であるのがより好ましい。圧電体膜543の平均厚さを、前記範囲とすることにより、圧電体デバイス54の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得る圧電体デバイスとすることができる。

圧電体膜543上には、上部電極541が形成されている。この上部電極541の構成材料および平均厚さは、それぞれ、前記第4実施形態によるキャパシタ200で記載した上部電極25と同様とすることができる。

## <22. 圧電体デバイスの製造方法(4)>

次に、図19に基づき、第4実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明する。この圧電体デバイス54は、以下の工程により製造することができる。

### [1d] 振動板形成工程

前記第4実施形態のキャパシタ200の製造工程[1D]のバッファ層形成工

程と同様にして、イオンビームアシスト法により行う。

#### 〔2 d〕 下部電極形成工程

前記第4実施形態のキャパシタ200の製造工程〔2 D〕と同様にして行う。

#### 〔3 d〕 圧電体膜形成工程

次に、下部電極542上に圧電体膜543を形成する。これは、前記工程〔3 D〕と同様にして行うことができる。

#### 〔4 d〕 上部電極形成工程

次に、圧電体薄膜543上に上部電極541を形成する。具体的には、上部電極541として白金（Pt）等を100nmの膜厚に直流スパッタ法で成膜する。

#### 〔5 d〕 パターニング工程

圧電体薄膜543及び上部電極541を所定形状に加工して圧電体デバイスを形成する。具体的には、上部電極541上にレジストをスピコートした後、所定形状に露光・現像してパターニングする。残ったレジストをマスクとして上部電極541、圧電体薄膜543をイオンミリング等でエッチングする。

以上のような工程〔1 d〕～〔5 d〕を経て、圧電体デバイス54が製造される。

### < 2 3. 圧電体デバイスの構成（5） >

図20は、本発明の第5実施形態による圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドの実施形態を示す断面図である。

圧電体デバイス54は、基板52、基板52上の中間膜第1層である振動板53及び第2層であるバッファ層55、バッファ層55上の下部電極542、下部電極542上の圧電体膜543、および圧電体膜543上の上部電極541を有している。本実施形態では、中間膜第1層が振動板として機能し、中間膜第2層がバッファ層として機能するが、これに限らず、中間膜第1層はバッファ層として機能してもよく、中間膜第2層は振動板として機能しても良い。

振動板53は、基板52上にイオンビームアシスト法により面内配向に形成されている。振動板53上には、バッファ層55が形成され、バッファ層55上には下部電極542が形成され、この下部電極542上に、圧電体膜543が形成

されている。これにより、下部電極 5 4 2 及び圧電体膜 5 4 3 は、配向方位が揃ったものとなる。バッファ層 5 5、下部電極 5 4 2 及び圧電体膜 5 4 3 は、それぞれエピタキシャル成長により形成されていることが望ましい。

これにより、圧電体デバイス 5 4 は、例えば電界歪み特性等の各種特性が向上する。中間膜第 1 層である振動板 5 3 の組成は、上記第 5 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 の中間膜第 1 層である絶縁膜 1 5 と同様、N a C l 構造化合物等が望ましい。中間膜第 2 層であるバッファ層 5 5 は、上記第 5 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 の中間膜第 2 層であるバッファ層 1 2 と同様、N a C l 構造化合物又は窒化物等が望ましい。下部電極 5 4 2 は、上記第 5 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 の下部電極 1 3 と同様、金属材料でもよく、ペロブスカイト構造の金属酸化物でもよい。

また、圧電体膜 5 4 3 は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、菱面体晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長しているもの、正方晶 (0 0 1) 配向でエピタキシャル成長しているもののいずれであってもよいが、特に、菱面体晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長しているものが好ましい。これにより、前記効果がより向上する。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、前記第 5 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 で挙げたのと同様のものを用いることができる。これにより、圧電体デバイス 5 4 は、各種特性が特に優れたものとなる。

また、圧電体膜 5 4 3 の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、1 0 0 ~ 3 0 0 0 n m 程度であるのが好ましく、5 0 0 ~ 2 0 0 0 n m 程度であるのがより好ましい。圧電体膜 5 4 3 の平均厚さを、前記範囲とすることにより、圧電体デバイス 5 4 の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得る圧電体デバイスとすることができる。

圧電体膜 5 4 3 上には、上部電極 5 4 1 が形成されている。この上部電極 5 4 1 の構成材料および平均厚さは、それぞれ、前記第 2 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 で記載した上部電極 2 5 と同様とすることができる。

#### < 2'4. 圧電体デバイスの製造方法 (5) >

次に、図 2 1 に基づき、第 5 実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明する。

以下に示す圧電体デバイス 5 4 の製造方法は、基板 5 2 上に中間膜の第 1 層である振動板 5 3 を形成する工程（中間膜第 1 層形成工程）及び第 2 層であるバッファ層 5 5 を形成する工程（中間膜第 2 層形成工程）と、バッファ層 5 5 上に下部電極 5 4 2 を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極 5 4 2 上に圧電体膜 5 4 3 を形成する工程（圧電体膜形成工程）と、圧電体膜 5 4 3 上に上部電極 2 5 を形成する工程（上部電極形成工程）と、圧電体膜及び上部電極をパターニングする工程（パターニング工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

##### [0 e] 中間膜第 1 層形成工程

前記第 5 実施形態のキャパシタ 2 0 0 の製造工程 [0 E] と同様にして、イオンビームアシスト法により中間膜第 1 層である振動板 5 3 を形成する。

##### [1 e] 中間膜第 2 層形成工程

中間膜第 1 層の上に前記第 5 実施形態のキャパシタ 2 0 0 の製造工程 [1 E] と同様にして中間膜第 2 層であるバッファ層 5 5 を形成する。

##### [2 e] 下部電極形成工程

前記第 5 実施形態のキャパシタ 2 0 0 の製造工程 [2 E] と同様にして行う。

##### [3 e] 圧電体膜形成工程

次に、下部電極 5 4 2 上に圧電体膜 5 4 3 を形成する。これは、前記工程 [3 E] と同様にして行うことができる。

##### [4 e] 上部電極形成工程

次に、圧電体薄膜 5 4 3 上に上部電極 5 4 1 を形成する。具体的には、上部電極 5 4 1 として白金 (P t) 等を 1 0 0 n m の膜厚に直流スパッタ法で成膜する。

##### [5 e] パターニング工程

圧電体薄膜 5 4 3 及び上部電極 5 4 1 を所定形状に加工して圧電体デバイスを形成する。具体的には、上部電極 5 4 1 上にレジストをスピコートした後、所定形状に露光・現像してパターニングする。残ったレジストをマスクとして上部

電極 5 4 1、圧電体薄膜 5 4 3 をイオンミリング等でエッチングする。

以上のような工程 [0 e] ～ [5 e] を経て、圧電体デバイス 5 4 が製造される。

#### < 2 5. 圧電体デバイスの構成 (6 ～ 8) >

次に、第 6 ～ 第 8 実施形態の圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドについて説明する。第 6 ～ 第 8 実施形態による圧電体デバイス 5 4 及び液体吐出ヘッド 5 0 は、図 1 5 に示す第 1 実施形態と同様の構成を有している。特に第 6 の実施形態は中間膜である振動板 5 3 がイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含むもの、第 7 の実施形態は下部電極 5 4 2 がイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含むもの、第 8 の実施形態は圧電体膜 5 4 3 がイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含むものである。

第 6 の実施形態における振動板 5 3、第 7 の実施形態における下部電極 5 4 2、第 8 の実施形態における圧電体膜 5 4 3 は、いずれも、イオンビームアシスト法により面内配向に形成された第 1 層の上に、イオンビームアシストを止めて堆積を継続した第 2 層を含む。また、イオンビームアシストの実行及び停止を複数回繰り返すことにより、上記第 1 層及び第 2 層の上に、更にイオンビームアシスト法により面内配向に形成された層を含んでも良い。また、その上に更にイオンビームアシストを止めて堆積した層を含んでも良い。また、その上に更に上記と同様の層の繰り返しを含んでも良い。

これら第 6 ～ 第 8 の実施形態による圧電体デバイスにおいて、イオンビームアシストを止めて堆積した第 2 層は、面内配向された第 1 層の影響を受けて結晶成長するため、配向性が良好な層となる。よって、イオンビームの発生のために消費されるエネルギーを抑えつつ配向性が良好な膜を形成することができる。また、イオンビームアシストを止めて堆積する際には堆積中の薄膜がイオンビームによりエッチングされることがないので、これら実施形態は堆積スピードが高いという利点がある。

振動板 5 3 の組成としては、上記第 6 ～ 第 8 の実施形態によるキャパシタ 2 0

0におけるバッファ層12と同様の酸化物等を用いることができるが、特に、第6の実施形態においては、イオンビームアシスト法により面内配向膜の形成に適するものとして、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{NiO}$ などの $\text{NaCl}$ 構造化合物が望ましい。なお、振動板53の下層には、図示しないバッファ層を備えていてもよい。

下部電極542は、上記第6～第8の実施形態によるキャパシタ200と同様の材料で構成することができる。なお、振動板53としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第6の実施形態においては、振動板53の配向方位が揃っているので、この振動板53上に下部電極542を形成することにより、下部電極542は、配向方位が揃ったものとなる。特に、下部電極542は、振動板53上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

また、下部電極542としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第7の実施形態においては、下部電極542の組成は、特に $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_x$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、または、これらを含む固溶体のうちの少なくとも1種であるのが好ましい。

なお、下部電極542が、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物である場合、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、第6の実施形態及び第7の実施形態において、下部電極542上には、圧電体膜543を、容易かつ確実に、菱面体晶(100)配向でエピタキシャル成長させることができる。また、圧電体膜543は、下部電極542との接合性が向上する。

圧電体膜543は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、菱面体晶(100)配向であるもの、正方晶(001)配向であるもののいずれであってもよいが、特に、菱面体晶(100)配向であるものが好ましい。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、前記キャパシタ200で挙げたのと同様のものを用いることができる。これにより、圧電体デバイス

54は、各種特性が特に優れたものとなる。

また、圧電体膜543の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、100～3000nm程度であるのが好ましく、500～2000nm程度であるのがより好ましい。圧電体膜543の平均厚さを、前記範囲とすることにより、圧電体デバイス54の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得る圧電体デバイスとすることができる。

振動板53としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第6の実施形態と、下部電極542としてイオンビームアシスト法による面内配向の層を含む第7の実施形態においては、前述の通りいずれも下部電極542の配向方位が揃っているので、この下部電極542上に圧電体膜543を形成することにより、圧電体膜543は、配向方位が揃ったものとなる。特に、圧電体膜543は、下部電極上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

また、第8の実施形態においては、圧電体膜543は、イオンビームアシスト法による面内配向の層を含み、前述のように圧電体膜543全体として良好な配向性を示すものとなる。

圧電体膜543上には、上部電極541が形成されている。この上部電極541の構成材料および平均厚さは、それぞれ、前記第6～第8の実施形態によるキャパシタ200で記載した上部電極25と同様とすることができる。

#### < 26. 圧電体デバイスの製造方法（6～8） >

次に、図22～図24に基づき、第6～第8の実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明する。図22が第6実施形態に、図23が第7実施形態に、図24が第8実施形態にそれぞれ相当する。

以下に示す圧電体デバイス54の製造方法は、基板52上に振動板53を形成する工程（振動板形成工程）と、振動板53上に下部電極542を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極542上に圧電体膜543を形成する工程（圧電体膜形成工程）と、圧電体膜543上に上部電極25を形成する工程（上部電極形成工程）と、圧電体膜及び上部電極をパターンニングする工程（パターンニング工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

[1 f'] [1 f] [1 g] [1 h] 振動板形成工程



前記第6～第8の実施形態によるキャパシタ200の製造工程〔1F'〕〔1F〕〔1G〕〔1H〕のバッファ層と同様にして行う。上記第6実施形態によるキャパシタ200と同様に、第6の実施形態による圧電体デバイス54の製造においては、イオンビームアシスト法により面内配向に形成された第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程を有している。

#### 〔2f〕〔2g'〕〔2g〕〔2h〕'下部電極形成工程

前記第6～第8の実施形態によるキャパシタ200の製造工程〔2F〕〔2G'〕〔2G〕〔2H〕と同様にして行う。上記第7実施形態によるキャパシタ200と同様に、第7の実施形態による圧電体デバイス54の製造においては、イオンビームアシスト法により面内配向に形成された第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程を有している。第6の実施形態においては、振動板53上に下部電極542をエピタキシャル成長させることが望ましい。

#### 〔3f〕〔3g〕〔3h'〕〔3h〕圧電体膜形成工程

次に、下部電極542上に圧電体膜543を形成する。これは、前記第6～第8の実施形態によるキャパシタ200の製造工程〔3F〕〔3G〕〔3H'〕〔3H〕と同様にして行うことができる。上記第8実施形態によるキャパシタ200と同様に、第3の実施形態による圧電体デバイス54の製造においては、イオンビームアシスト法により面内配向に形成された第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程を有している。第6の実施形態及び第7の実施形態においては、下部電極542上に圧電体膜543をエピタキシャル成長させることが望ましい。

#### 〔4f〕〔4g〕〔4h〕上部電極形成工程

次に、圧電体薄膜543上に上部電極541を形成する。具体的には、上部電極541として白金(Pt)等を100nmの膜厚に直流スパッタ法で成膜する。

#### 〔5f〕〔5g〕〔5h〕パターンニング工程

圧電体薄膜543及び上部電極541を所定形状に加工して圧電体デバイスを形成する。具体的には、上部電極541上にレジストをスピコートした後、所

定形状に露光・現像してパターンニングする。残ったレジストをマスクとして上部電極 5 4 1、圧電体薄膜 5 4 3 をイオンミリング等でエッチングする。

以上のような工程 [1 f'] ~ [5 f]、[1 g] ~ [5 g]、[1 h] ~ [5 h] を経て、それぞれ第 6、第 7、第 8 の実施形態による圧電体デバイス 5 4 が製造される。

## < 2 7. 圧電体デバイスの構成 (9 ~ 1 1) >

次に、第 9 ~ 第 1 1 実施形態の圧電体デバイス及びこれを用いた液体吐出ヘッドについて説明する。第 9 ~ 第 1 1 実施形態による圧電体デバイス 5 4 及び液体吐出ヘッド 5 0 は、図 2 0 に示す第 5 実施形態と同様の構成を有している。特に第 9 の実施形態は中間膜の第 2 層であるバッファ層 5 5 の被形成面にイオンビームが照射されたもの、第 1 0 の実施形態は下部電極 5 4 2 の被形成面にイオンビームが照射されたもの、第 1 1 の実施形態は圧電体膜 5 4 3 の被形成面にイオンビームが照射されたものである。

第 9 の実施形態におけるバッファ層 5 5 の被形成面、第 1 0 の実施形態における下部電極 5 4 2 の被形成面、第 1 1 の実施形態における圧電体膜 5 4 3 の被形成面は、いずれも、イオンビームの照射により表面処理されるので、結晶面が所定の方角を向いたものは表面に残り、それ以外のものがエッチングされていく。従って、第 9 の実施形態におけるバッファ層 5 5、第 9 及び第 1 0 の実施形態における下部電極 5 4 2、第 9、第 1 0 及び第 1 1 の実施形態における圧電体膜 5 4 3 は、それぞれ下層の影響を受けて結晶成長するため、いずれも配向性が良好な層となる。それぞれ下層の上にエピタキシャル成長する場合には、より配向性が良好な層となる。

振動板 5 3 の組成としては、上記第 9 ~ 第 1 1 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 における絶縁層 1 5 と同様の酸化物等を用いることができる。バッファ層 5 5 の組成としては、上記第 9 ~ 第 1 1 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 におけるバッファ層 1 2 と同様の酸化物等を用いることができるが、特に、第 9 の実施形態においては、イオンビームアシスト法により面内配向膜の形成に適するものとして、MgO、CaO、SrO、BaO、NiO などの NaCl 構造化合物が望ま

しい。

下部電極 5 4 2 は、上記第 9 ～ 第 1 1 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 と同様の材料で構成することができる。なお、中間膜であるバッファ層 5 5 の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第 9 の実施形態においては、バッファ層 5 5 の配向方位が揃っているので、このバッファ層 5 5 上に下部電極 5 4 2 を形成することにより、下部電極 5 4 2 は、配向方位が揃ったものとなる。特に、下部電極 5 4 2 は、バッファ層 5 5 上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

また、下部電極 5 4 2 の被形成面がイオンビームの照射により面内配向された第 1 0 の実施形態においては、下部電極 5 4 2 の組成は、特に  $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_x$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、または、これらを含む固溶体のうちの少なくとも 1 種であるのが好ましい。

なお、下部電極 5 4 2 が、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物である場合、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料との格子不整合が小さい。このため、第 9 の実施形態及び第 1 0 の実施形態において、下部電極 5 4 2 上には、圧電体膜 5 4 3 を、容易かつ確実に、菱面体晶 (1 0 0) 配向でエピタキシャル成長させることができる。また、圧電体膜 5 4 3 は、下部電極 5 4 2 との接合性が向上する。

圧電体膜 5 4 3 は、各種強誘電体材料で構成することができるが、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を含むものが好ましく、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料を主材料とするものがより好ましい。さらに、ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、菱面体晶 (1 0 0) 配向であるもの、正方晶 (0 0 1) 配向であるもののいずれであってもよいが、特に、菱面体晶 (1 0 0) 配向であるものが好ましい。

このペロブスカイト構造を有する強誘電体材料としては、前記第 9 ～ 第 1 1 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 で挙げたのと同様のものを用いることができる。これにより、圧電体デバイス 5 4 は、各種特性が特に優れたものとなる。

また、圧電体膜 5 4 3 の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、1 0 0 ～ 3 0 0 0 nm 程度であるのが好ましく、5 0 0 ～ 2 0 0 0 nm 程度であるのがよ

り好ましい。圧電体膜 5 4 3 の平均厚さを、前記範囲とすることにより、圧電体デバイス 5 4 の大型化を防止しつつ、各種特性を好適に発揮し得る圧電体デバイスとすることができる。

バッファ層 5 5 の被形成面にイオンビームを照射した第 9 の実施形態と、下部電極 5 4 2 の被形成面にイオンビームを照射した第 1 0 の実施形態においては、前述の通りいずれも下部電極 5 4 2 の配向方位が揃っているので、この下部電極 5 4 2 上に圧電体膜 5 4 3 を形成することにより、圧電体膜 5 4 3 は、配向方位が揃ったものとなる。特に、圧電体膜 5 4 3 は、下部電極上にエピタキシャル成長により形成することが望ましい。

また、第 1 1 の実施形態においては、圧電体膜 5 4 3 の被形成面にイオンビームを照射しているので、前述のように圧電体膜 5 4 3 全体として良好な配向性を示すものとなる。

圧電体膜 5 4 3 上には、上部電極 5 4 1 が形成されている。この上部電極 5 4 1 の構成材料および平均厚さは、それぞれ、前記第 9 ～第 1 1 実施形態によるキャパシタ 2 0 0 で記載した上部電極 2 5 と同様とすることができる。

なお、第 9 の実施形態において振動板 5 3 とバッファ層 5 5 の積層順序を逆にし、バッファ層の表面にイオンビームを照射して面内配向させ、その上に中間膜である振動板をエピタキシャル成長により形成し、その上に下部電極 5 4 2 を形成してもよい。

#### < 2 8. 圧電体デバイスの製造方法 ( 9 ～ 1 1 ) >

次に、図 2 5 ～図 2 7 に基づき、第 9 ～第 1 1 実施形態による圧電体デバイスの製造方法について説明する。

以下に示す圧電体デバイス 5 4 の製造方法は、基板 5 2 上に振動板 5 3 を形成する工程（振動板形成工程）及びバッファ層 5 5 を形成する工程（バッファ層形成工程）と、バッファ層 5 5 上に下部電極 5 4 2 を形成する工程（下部電極形成工程）と、下部電極 5 4 2 上に圧電体膜 5 4 3 を形成する工程（圧電体膜形成工程）と、圧電体膜 5 4 3 上に上部電極 2 5 を形成する工程（上部電極形成工程）と、圧電体膜及び上部電極をパターンニングする工程（パターンニング工程）とを有している。以下、各工程について、順次説明する。

#### [0 i] [0 j] [0 k] 振動板形成工程

前記工程 [0 I] [0 J] [0 K] の絶縁層と同様にして行う。

#### [1 i] [1 j] [1 k] バッファ層形成工程

前記工程 [1 I] [1 J] [1 K] のバッファ層と同様にして行う。上記第9実施形態によるキャパシタ200と同様に、第9の実施形態による圧電体デバイス54の製造方法においては、バッファ層55の被形成面にイオンビームを照射し(図25の[0 i])、次いでバッファ層55をエピタキシャル成長により形成する(図25の[1 i])。

#### [2 i] [2 j] [2 k] 下部電極形成工程

前記工程 [2 I] [2 J] [2 K] と同様にして行う。上記第10実施形態によるキャパシタ200と同様に、第10の実施形態による圧電体デバイス54の製造方法においては、下部電極542の被形成面にイオンビームを照射し(図26の[1 j])、次いで下部電極542をエピタキシャル成長により形成する(図26の[2 j])。第9の実施形態においては、バッファ層55上に下部電極542をエピタキシャル成長させることが望ましい。

#### [3 i] [3 j] [3 k] 圧電体膜形成工程

次に、下部電極542上に圧電体膜543を形成する。これは、前記工程 [3 I] [3 J] [3 K] と同様にして行うことができる。上記第11実施形態によるキャパシタ200と同様に、第3の実施形態による圧電体デバイス54の製造方法においては、圧電体膜543の被形成面にイオンビームを照射し(図27の[2 k])、圧電体膜543をエピタキシャル成長により形成する(図27の[3 k])。第9の実施形態及び第10の実施形態においては、下部電極542上に圧電体膜543をエピタキシャル成長させることが望ましい。

#### [4 i] [4 j] [4 k] 上部電極形成工程

次に、圧電体薄膜543上に上部電極541を形成する。具体的には、上部電極541として白金(Pt)等を100nmの膜厚に直流スパッタ法で成膜する。

#### [5 i] [5 j] [5 k] パターニング工程

圧電体薄膜543及び上部電極541を所定形状に加工して圧電体デバイスを形成する。具体的には、上部電極541上にレジストをスピコートした後、所

定形状に露光・現像してパターンニングする。残ったレジストをマスクとして上部電極 5 4 1、圧電体薄膜 5 4 3 をイオンミリング等でエッチングする。

以上のような工程 [0 i] ~ [5 i]、[0 j] ~ [5 j]、[0 k] ~ [5 k] を経て、それぞれ第 9、第 10、第 11 の実施形態による圧電体デバイス 5 4 が製造される。

#### < 2 9. 強誘電体メモリの構成 >

次に、本発明の強誘電体デバイスをキャパシタとして備える強誘電体メモリについて説明する。

図 2 8 は、本発明の強誘電体メモリの実施形態を模式的に示す平面図であり、図 2 9 は、図 2 8 中の A-A 線断面の一部を拡大した図である。なお、図 2 8 では、煩雑となることを避けるため、断面であることを示す斜線を一部省略して示す。

図 2 9 に示すように、強誘電体メモリ 4 0 は、メモリセルアレイ 4 2 と、周辺回路部 4 1 とを有している。これらのメモリセルアレイ 4 2 と周辺回路部 4 1 とは、異なる層に形成されている。本実施形態では、下層（下側）に周辺回路部 4 1 が、上層（上側）にメモリセルアレイ 4 2 が形成されている。

メモリセルアレイ 4 2 は、行選択のための第 1 信号電極（ワード線）4 2 2 と、列選択のための第 2 信号電極（ビット線）4 2 4 とが直交するように配列されている。なお、信号電極の配置は、前記のものに限らず、逆であってもよい。すなわち、第 1 信号電極 4 2 2 がビット線、第 2 信号電極 4 2 4 がワード線でもよい。

これらの第 1 信号電極 4 2 2 と第 2 信号電極 4 2 4 との間には、強誘電体膜 4 2 3 が配置され、第 1 信号電極 4 2 2 と第 2 信号電極 4 2 4 との交差領域において、それぞれ、単位キャパシタ（メモリセル）が構成されている。

また、第 1 信号電極 4 2 2、強誘電体膜 4 2 3 および第 2 信号電極 4 2 4 を覆うように、絶縁材料からなる第 1 保護層 4 2 5 が形成されている。

さらに、第 2 配線層 4 4 を覆うように第 1 保護層 4 2 5 上に絶縁材料からなる第 2 保護層 4 2 6 が形成されている。

第 1 信号電極 4 2 2 および第 2 信号電極 4 2 4 は、それぞれ、第 2 配線層 4 4

によって周辺回路部 4 1 の第 1 配線層 4 3 と電氣的に接続されている。

周辺回路部 4 1 は、図 2 8 に示すように、第 1 信号電極 4 2 2 を選択的に制御するための第 1 駆動回路 4 5 1 と、第 2 信号電極 4 2 4 を選択的に制御するための第 2 駆動回路 4 5 2 と、センスアンプなどの信号検出回路 4 5 3 とを有しており、前記の単位キャパシタ（メモリセル）に対して選択的に情報の書き込み、または、読み出しを行うことができる。

また、周辺回路部 4 1 は、図 2 9 に示すように、半導体基板 4 1 1 上に形成された MOS トランジスタ 4 1 2 を有している。この MOS トランジスタ 4 1 2 は、ゲート絶縁層 4 1 2 a、ゲート電極 4 1 2 b およびソース／ドレイン領域 4 1 2 c を有している。

各 MOS トランジスタ 4 1 2 は、それぞれ、素子分離領域 4 1 3 によって分離されるとともに、所定のパターンで形成された第 1 配線層 4 3 によって、それぞれ、電氣的接続がなされている。

MOS トランジスタ 4 1 2 が形成された半導体基板 4 1 1 上には、第 1 層間絶縁層 4 1 4 が、さらに、第 1 層間絶縁層 4 1 4 上には、第 1 配線層 4 3 を覆うようにして第 2 層間絶縁層 4 1 5 が形成されている。

この第 2 層間絶縁層 4 1 5 上には、バッファ層 4 2 1 を含んだメモリセルアレイ 4 2 が設けられている。

そして、周辺回路部 4 1 とメモリセルアレイ 4 2 とは、第 2 配線層 4 4 によって電氣的に接続されている。

本実施形態では、第 2 層間絶縁層 4 1 5、バッファ層 4 2 1、第 1 信号電極 4 2 2、強誘電体膜 4 2 3 および第 2 信号電極 4 2 4 により、前述したキャパシタ 2 0 0 が構成されている。

以上の構成のような強誘電体メモリ 4 0 によれば、単一の半導体基板 4 1 1 上に周辺回路部 4 1 およびメモリセルアレイ 4 2 が積層されているので、周辺回路部 4 1 とメモリセルアレイ 4 2 とを同一面に配置した場合に比べて、チップ面積を大幅に小さくすることができ、単位キャパシタ（メモリセル）の集積度を高めることができる。

このような強誘電体メモリ 4 0 における書き込み、読み出し動作の一例につい

て説明する。

まず、読み出し動作においては、選択された単位キャパシタに読み出し電圧「 $V_0$ 」が印加される。これは、同時に「0」の書き込み動作を兼ねている。このとき、選択されたビット線を流れる電流またはビット線をハイインピーダンスにしたときの電位をセンスアンプにて読み出す。

なお、このとき、選択されない単位キャパシタには、読み出し時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

一方、書き込み動作においては、「1」の書き込みの場合は、選択された単位キャパシタに「 $-V_0$ 」の電圧が印加される。「0」の書き込みの場合は、選択された単位キャパシタに、この選択された単位キャパシタの分極を反転させない電圧が印加され、読み出し動作時に書き込まれた「0」状態を保持する。

なお、このとき、選択されない単位キャパシタには、書き込み時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

#### < 30. 強誘電体メモリの製造方法 >

次に、強誘電体メモリ 40 の製造方法の一例について説明する。

前述したような強誘電体メモリ 40 は、例えば、次のようにして製造することができる。

－ 1 － まず、公知の L S I プロセス（半導体プロセス）を用いて、周辺回路部 41 を形成する。

具体的には、半導体基板 411 上に、MOS トランジスタ 412 を形成する。例えば、半導体基板 411 上の所定領域にトレンチ分離法、LOCOS 法等を用いて素子分離領域 413 を形成し、次いで、ゲート絶縁層 412a およびゲート電極 412b を形成し、その後、半導体基板 411 に不純物をドーピングすることでソース／ドレイン領域 412c を形成する。

－ 2 － 次に、第 1 層間絶縁層 414 を形成した後、コンタクトホールを形成し、その後、所定パターンの第 1 配線層 43 を形成する。

－ 3 － 次に、第 1 配線層 43 が形成された第 1 層間絶縁層 414 上に、第 2 層間絶縁層 415 を形成する。

以上のようにして、駆動回路 451、452 および信号検出回路 453 等の各



種回路を有する周辺回路部 4 1 が形成される。

－ 4 － 次に、周辺回路部 4 1 上に、メモリセルアレイ 4 2 を形成する。これは、前述した工程 [ 1 A ] ～ [ 5 A ] 、 [ 1 B ] ～ [ 5 B ] 等と同様にして行うことができる。

－ 5 － 次に、第 2 信号電極 4 2 4 が形成された強誘電体膜 4 2 3 上に、第 1 保護層 4 2 5 を形成し、さらに、第 1 保護層 4 2 5 の所定領域にコンタクトホールを形成し、その後、所定パターンの第 2 配線層 4 4 を形成する。これにより、周辺回路部 4 1 とメモリセルアレイ 4 2 とが電氣的に接続される。

－ 6 － 次に、最上層に、第 2 保護層 4 2 6 を形成する。

以上のようにして、メモリセルアレイ 4 2 が形成され、強誘電体メモリ 4 0 が得られる。

このような強誘電体メモリ 4 0 は、各種電子機器に適用することができる。この電子機器としては、パーソナルコンピュータ、ＩＣカード、タグ、携帯電話等が挙げられる。

### < 3 1. インクジェット式記録ヘッドの構成 ( 1 ) >

本発明の圧電体デバイスを備える液体吐出ヘッドであるインクジェット式記録ヘッドについて説明する。

図 3 0 は、第 1 実施形態のインクジェット式記録ヘッドを示す分解斜視図である。前述の図 1 5 は、図 3 0 に示すインクジェット式記録ヘッドの主要部の構成を断面図で表したものである。なお、図 3 0 は、通常使用される状態とは、上下逆に示されている。

図 3 0 に示すインクジェット式記録ヘッド 5 0 ( 以下、単に「ヘッド 5 0 」と言う。 ) は、ノズル板 5 1 と、インク室基板 5 2 と、振動板 5 3 と、振動板 5 3 に接合された圧電素子 ( 振動源 ) 5 4 とを備え、これらが基体 5 6 に収納されている。なお、このヘッド 5 0 は、オンデマンド形のピエゾジェット式ヘッドを構成する。

ノズル板 5 1 は、例えばステンレス製の圧延プレート等で構成されている。このノズル板 5 1 には、インク滴を吐出するための多数のノズル 5 1 1 が形成されている。これらのノズル 5 1 1 間のピッチは、印刷精度に応じて適宜設定される。

このノズル板 5 1 には、インク室基板 5 2 が固着（固定）されている。このインク室基板 5 2 は、ノズル板 5 1、側壁（隔壁） 5 2 2 および後述する振動板 5 3 により、複数のインク室（キャビティ、圧力室） 5 2 1 と、インクカートリッジ 6 3 1 から供給されるインクを一時的に貯留するリザーバ 5 2 3 と、リザーバ 5 2 3 から各インク室 5 2 1 に、それぞれインクを供給する供給口 5 2 4 とが区画形成されている。

これらのインク室 5 2 1 は、それぞれ短冊状（直方体状）に形成され、各ノズル 5 1 1 に対応して配設されている。各インク室 5 2 1 は、後述する振動板 5 3 の振動により容積可変であり、この容積変化により、インクを吐出するよう構成されている。

このインク室基板 5 2 を得るための母材としては、例えば、シリコン単結晶基板、各種ガラス基板、各種プラスチック基板等を用いることができる。これらの基板は、いずれも汎用的な基板であるので、これらの基板を用いることにより、ヘッド 5 0 の製造コストを低減することができる。

また、これらの中でも、母材としては、（1 1 0）配向シリコン単結晶基板を用いるのが好ましい。この（1 1 0）配向シリコン単結晶基板は、異方性エッチングに適しているのでインク室基板 5 2 を、容易かつ確実に形成することができる。

このインク室基板 5 2 の平均厚さは、特に限定されないが、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$  程度とするのが好ましく、 $100 \sim 500 \mu\text{m}$  程度とするのがより好ましい。

また、インク室 5 2 1 の容積は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 100 \text{ nL}$  程度とするのが好ましく、 $0.1 \sim 10 \text{ nL}$  程度とするのがより好ましい。

一方、インク室基板 5 2 のノズル板 5 1 と反対側には、振動板 5 3 が接合され、さらに振動板 5 3 のインク室基板 5 2 と反対側には、複数の圧電素子 5 4 が設けられている。

また、振動板 5 3 の所定位置には、振動板 5 3 の厚さ方向に貫通して連通孔 5 3 1 が形成されている、この連通孔 5 3 1 を介して、後述するインクカートリッジ 6 3 1 からリザーバ 5 2 3 に、インクが供給可能となっている。

各圧電素子 5 4 は、それぞれ、下部電極 5 4 2 と上部電極 5 4 1 との間に圧電

。体膜 5 4 3 を介挿してなり、各インク室 5 2 1 のほぼ中央部に対応して配設されている。各圧電素子 5 4 は、後述する圧電素子駆動回路に電氣的に接続され、圧電素子駆動回路の信号に基づいて作動（振動、変形）するよう構成されている。

これらの圧電素子 5 4 は、それぞれ、振動源として機能し、振動板 5 3 は、圧電素子 5 4 の振動により振動し、インク室 5 2 1 の内部圧力を瞬間的に高めるよう機能する。

基体 5 6 は、例えば各種樹脂材料、各種金属材料等で構成されており、この基体 5 6 にインク室基板 5 2 が固定、支持されている。

このようなヘッド 5 0 は、圧電素子駆動回路を介して所定の吐出信号が入力されていない状態、すなわち、圧電素子 5 4 の下部電極 5 4 2 と上部電極 5 4 1 との間に電圧が印加されていない状態では、圧電体膜 5 4 3 に変形が生じない。このため、振動板 5 3 にも変形が生じず、インク室 5 2 1 には容積変化が生じない。したがって、ノズル 5 1 1 からインク滴は吐出されない。

一方、圧電素子駆動回路を介して所定の吐出信号が入力された状態、すなわち、圧電素子 5 4 の下部電極 5 4 2 と上部電極 5 4 1 との間に一定電圧が印加された状態では、圧電体膜 5 4 3 に変形が生じる。これにより、振動板 5 3 が大きくたわみ、インク室 5 2 1 の容積変化が生じる。このとき、インク室 5 2 1 内の圧力が瞬間的に高まり、ノズル 5 1 1 からインク滴が吐出される。

1 回のインクの吐出が終了すると、圧電素子駆動回路は、下部電極 5 4 2 と上部電極 5 4 1 との間への電圧の印加を停止する。これにより、圧電素子 5 4 は、ほぼ元の形状に戻り、インク室 5 2 1 の容積が増大する。なお、このとき、インクには、後述するインクカートリッジ 6 3 1 からノズル 5 1 1 へ向かう圧力（正方向への圧力）が作用している。このため、空気がノズル 5 1 1 からインク室 5 2 1 へと入り込むことが防止され、インクの吐出量に見合った量のインクがインクカートリッジ 6 3 1 からリザーバ 5 2 3 を経てインク室 5 2 1 へ供給される。

このようにして、ヘッド 5 0 において、印刷させたい位置の圧電素子 5 4 に、圧電素子駆動回路を介して吐出信号を順次入力することにより、任意の（所望の）文字や図形等を印刷することができる。

### < 3 2. インクジェット式記録ヘッドの構成（2） >

図3'1は、第2実施形態のインクジェット式記録ヘッドを示す分解斜視図である。図3 1に示すインクジェット式記録ヘッド5 0は、中間膜第1層である振動板5 3に加え、中間膜第2層であるバッファ層5 5を備える他は、図3 0の第1実施形態と同様である。

### < 3 3. インクジェット式記録ヘッドの製造方法 >

次に、ヘッド5 0の製造方法の一例について説明する。前述したようなヘッド5 0は、例えば、次のようにして製造することができる。

－ 1 0 － まず、インク室基板5 2となる母材と、振動板5 3とを貼り合わせ（接合して）、これらを一体化させる。

この接合には、例えば、母材と振動板5 3とを圧着させた状態で熱処理する方法が好適に用いられる。かかる方法によれば、容易かつ確実に、母材と振動板5 3とを一体化させることができる。

この熱処理条件は、特に限定されないが、1 0 0～6 0 0℃×1～2 4時間程度とするのが好ましく、3 0 0～6 0 0℃×6～1 2時間程度とするのがより好ましい。なお、接合には、その他の各種接着方法、各種融着方法等を用いてもよい。

－ 2 0 － 次に、振動板5 3上に圧電素子5 4を形成する。これは、前述した工程[1 a]～[5 a]、[1 b]～[5 b]等と同様にして行うことができる。

－ 3 0 － 次に、インク室基板5 2となる母材の圧電素子5 4に対応した位置に、それぞれインク室5 2 1となる凹部を、また、所定位置にリザーバ5 2 3および供給口5 2 4となる凹部を形成する。

具体的には、インク室5 2 1、リザーバ5 2 3および供給口5 2 4を形成すべき位置に合せて、マスク層を形成した後、例えば、平行平板型反応性イオンエッチング、誘導結合型方式、エレクトロンサイクロトロン共鳴方式、ヘリコン波励起方式、マグネトロン方式、プラズマエッチング方式、イオンビームエッチング方式等のドライエッチング、5重量%～40重量%程度の水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の高濃度アルカリ水溶液によるウェットエッチングを行う。

これにより、母材を、その厚さ方向に振動板5 3が露出する程度にまで削り取

り（除去し）、インク室基板 5 2 を形成する。なお、このとき、エッチングされずに残った部分が、側壁 5 2 2 となり、また、露出した振動板 5 3 は、振動板としての機能を発揮し得る状態となる。

なお、母材として、（1 1 0）配向シリコン基板を用いる場合には、前述の高濃度アルカリ水溶液を用いることにより、母材は、容易に異方性エッチングされるので、インク室基板 5 2 の形成が容易となる。

－ 4 0 － 次に、複数のノズル 5 1 1 が形成されたノズル板 5 1 を、各ノズル 5 1 1 が各インク室 5 2 1 となる凹部に対応するように位置合わせして接合する。これにより、複数のインク室 5 2 1、リザーバ 5 2 3 および複数の供給口 5 2 4 が画成される。

この接合には、例えば、接着剤による接着等の各種接着方法、各種融着方法等を用いることができる。

－ 5 0 － 次に、インク室基板 5 2 を基体 5 6 に取り付ける。以上のようにして、インクジェット式記録ヘッド 5 0 が得られる。

#### < 3 4. インクジェットプリンタ >

本発明のインクジェット式記録ヘッドを備えた液体吐出装置であるインクジェットプリンタについて説明する。

図 3 2 は、本実施形態のインクジェットプリンタの実施形態を示す概略図である。なお、以下の説明では、図 3 2 中、上側を「上部」、下側を「下部」と言う。

図 3 2 に示すインクジェットプリンタ 6 0 は、装置本体 6 2 を備えており、上部後方に記録用紙 S を設置するトレイ 6 2 1 と、下部前方に記録用紙 S を排出する排出口 6 2 2 と、上部面に操作パネル 6 7 とが設けられている。

操作パネル 6 7 は、例えば、液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、LED ランプ等で構成され、エラーメッセージ等を表示する表示部（図示せず）と、各種スイッチ等で構成される操作部（図示せず）とを備えている。

また、装置本体 6 2 の内部には、主に、往復動するヘッドユニット 6 3 を備える印刷装置（印刷手段） 6 4 と、記録用紙 S を 1 枚ずつ印刷装置 6 4 に送り込む給紙装置（給紙手段） 6 5 と、印刷装置 6 4 および給紙装置 6 5 を制御する制御部（制御手段） 6 6 とを有している。

制御部 6 6 の制御により、給紙装置 6 5 は、記録用紙 S を一枚ずつ間欠送りする。この記録用紙 S は、ヘッドユニット 6 3 の下部近傍を通過する。このとき、ヘッドユニット 6 3 が記録用紙 S の送り方向とほぼ直交する方向に往復移動して、記録用紙 S への印刷が行なわれる。すなわち、ヘッドユニット 6 3 の往復動と、記録用紙 S の間欠送りとが、印刷における主走査および副走査となって、インクジェット方式の印刷が行なわれる。

印刷装置 6 4 は、ヘッドユニット 6 3 と、ヘッドユニット 6 3 の駆動源となるキャリッジモータ 6 4 1 と、キャリッジモータ 6 4 1 の回転を受けて、ヘッドユニット 6 3 を往復動させる往復動機構 6 4 2 とを備えている。

ヘッドユニット 6 3 は、その下部に、多数のノズル 5 1 1 を備えるインクジェット式記録ヘッド 5 0 と、インクジェット式記録ヘッド 5 0 にインクを供給するインクカートリッジ 6 3 1 と、インクジェット式記録ヘッド 5 0 およびインクカートリッジ 6 3 1 を搭載したキャリッジ 6 3 2 とを有している。

なお、インクカートリッジ 6 3 1 として、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラック（黒）の 4 色のインクを充填したものをを用いることにより、フルカラー印刷が可能となる。この場合、ヘッドユニット 6 3 には、各色にそれぞれ対応したインクジェット式記録ヘッド 5 0 が設けられることになる。

往復動機構 6 4 2 は、その両端をフレーム（図示せず）に支持されたキャリッジガイド軸 6 4 3 と、キャリッジガイド軸 6 4 3 と平行に延在するタイミングベルト 6 4 4 とを有している。

キャリッジ 6 3 2 は、キャリッジガイド軸 6 4 3 に往復動自在に支持されるとともに、タイミングベルト 6 4 4 の一部に固定されている。

キャリッジモータ 6 4 1 の作動により、プーリを介してタイミングベルト 6 4 4 を正逆走行させると、キャリッジガイド軸 6 4 3 に案内されて、ヘッドユニット 6 3 が往復動する。そして、この往復動の際に、インクジェット式記録ヘッド 5 0 から適宜インクが吐出され、記録用紙 S への印刷が行われる。

給紙装置 6 5 は、その駆動源となる給紙モータ 6 5 1 と、給紙モータ 6 5 1 の作動により回転する給紙ローラ 6 5 2 とを有している。

給紙ローラ 6 5 2 は、記録用紙 S の送り経路（記録用紙 S）を挟んで上下に対

向する従動ローラ 6 5 2 a と駆動ローラ 6 5 2 b とで構成され、駆動ローラ 6 5 2 b は給紙モータ 6 5 1 に連結されている。これにより、給紙ローラ 6 5 2 は、トレイ 6 2 1 に設置した多数枚の記録用紙 S を、印刷装置 6 4 に向かって 1 枚ずつ送り込めるようになっている。なお、トレイ 6 2 1 に代えて、記録用紙 S を収容する給紙カセットを着脱自在に装着し得るような構成であってもよい。

制御部 6 6 は、例えばパーソナルコンピュータやデジタルカメラ等のホストコンピュータから入力された印刷データに基づいて、印刷装置 6 4 や給紙装置 6 5 等を制御することにより印刷を行うものである。

制御部 6 6 は、いずれも図示しないが、主に、各部を制御する制御プログラム等を記憶するメモリ、圧電素子（振動源）5 4 を駆動して、インクの吐出タイミングを制御する圧電素子駆動回路、印刷装置 6 4（キャリッジモータ 6 4 1）を駆動する駆動回路、給紙装置 6 5（給紙モータ 6 5 1）を駆動する駆動回路、および、ホストコンピュータからの印刷データを入手する通信回路と、これらに電氣的に接続され、各部での各種制御を行う CPU とを備えている。

また、CPU には、例えば、インクカートリッジ 6 3 1 のインク残量、ヘッドユニット 6 3 の位置、温度、湿度等の印刷環境等を検出可能な各種センサが、それぞれ電氣的に接続されている。

制御部 6 6 は、通信回路を介して、印刷データを入手してメモリに格納する。CPU は、この印刷データを処理して、この処理データおよび各種センサからの入力データに基づいて、各駆動回路に駆動信号を出力する。この駆動信号により圧電素子 5 4、印刷装置 6 4 および給紙装置 6 5 は、それぞれ作動する。これにより、記録用紙 S に印刷が行われる。

### < 3 5. その他 >

以上、本発明の強誘電体デバイス、圧電体デバイス、強誘電体メモリ、電子機器、インクジェット式記録ヘッドおよびインクジェットプリンタについて、図示の実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

例えば、本発明の強誘電体デバイス、圧電体デバイス、強誘電体メモリ、電子機器、インクジェット式記録ヘッドおよびインクジェットプリンタを構成する各部は、同様の機能を発揮する任意のものと置換、またはその他の構成を追加する

こともできる。

また、例えば、強誘電体デバイス、圧電体デバイス、強誘電体メモリおよびインクジェット式記録ヘッドの製造方法では、それぞれ、任意の工程を追加することもできる。

また、前記実施形態のインクジェット式記録ヘッドの構成は、例えば、各種工業用液体吐出装置の液体吐出機構に適用することもできる。この場合、液体吐出装置では、前述したようなインク（イエロー、シアン、マゼンダ、ブラック等のカラー染料インク）の他、例えば、液体吐出機構のノズル（液体吐出口）からの吐出に適当な粘度を有する溶液や液状物質等が使用可能である。



## 特許請求の範囲

【請求項 1】 基板の上に下部電極を形成し、前記下部電極上にイオンビームアシスト法で圧電体膜を形成し、前記圧電体膜上に上部電極を形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に圧電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行によって圧電体膜を形成する工程と、前記圧電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた圧電体デバイスの製造方法であって、前記圧電体膜を形成する工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 において、前記圧電体膜は、ゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行を複数回繰り返すことによって形成し、前記イオンビームの照射は、前記プロセスのうち第 1 回のプロセスで行う、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 4】 請求項 2 又は請求項 3 において、前記イオンビームの照射は、前記脱脂の後、前記焼成の前に行う、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 5】 請求項 2 又は請求項 3 において、前記イオンビームの照射は、前記焼成中に行う、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 の何れか一項において、前記圧電体膜は、P Z T、B S T 又はリラクサ材料によって形成されている、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 5 の何れか一項において、前記圧電体膜は、

$Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料 PMN と、

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (P Z T、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体 PMN

$y$ -PZT $_{1-y}$ を含み、かつ立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする圧電体デバイスの製造方法。

【請求項8】 基板の上にイオンビームアシスト法で下部電極を形成し、前記下部電極上に圧電体膜を形成し、前記圧電体膜上に上部電極を形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項9】 請求項8において、前記圧電体膜は、前記下部電極上にエピタキシャル成長によって形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項10】 請求項8又は請求項9において、前記圧電体膜は、  
Pb(M $_{1/3}$ N $_{2/3}$ )O $_3$  (M=Mg、Zn、Co、Ni、Mn、N=Nb、Ta)、Pb(M $_{1/2}$ N $_{1/2}$ )O $_3$  (M=Sc、Fe、In、Yb、Ho、Lu、N=Nb、Ta)、Pb(M $_{1/2}$ N $_{1/2}$ )O $_3$  (M=Mg、Cd、Mn、Co、N=W、Re)、Pb(M $_{2/3}$ N $_{1/3}$ )O $_3$  (M=Mn、Fe、N=W、Re)、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、

Pb(Zr $_x$ Ti $_{1-x}$ )O $_3$  (PZT、0.0 $\leq x\leq$ 1.0)との固溶体PMN $y$ -PZT $_{1-y}$ を含み、かつ立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする圧電体デバイスの製造方法。

【請求項11】 請求項8乃至請求項10の何れか一項において、前記下部電極は、金属材料によって形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項12】 請求項8乃至請求項10の何れか一項において、前記下部電極は、ペロブスカイト型結晶構造の導電性酸化物材料によって形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項13】 請求項8乃至請求項10の何れか一項において、前記下部電極は、M $_2$ RuO $_4$  (M=Ca、Sr、Ba)、RE $_2$ NiO $_4$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、REBa $_2$ Cu $_3$ O $_x$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、MRuO $_3$  (M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)CrO $_3$  (RE=La、Ce、P

r、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)MnO<sub>3</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)CoO<sub>3</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、RENiO<sub>3</sub> (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、のいずれかあるいは固溶体を含み、かつ立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする圧電体デバイスの製造方法。

【請求項14】 少なくとも一部にイオンビームアシスト法を用いることで基板上に中間膜を形成し、前記中間膜上に下部電極を形成し、前記下部電極上に圧電体膜を形成し、前記圧電体膜上に上部電極を形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項15】 請求項14において、  
前記中間膜のうち下部電極側の部分の形成に、イオンビームアシスト法を用いる、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項16】 請求項14において、基板上に、イオンビームアシスト法で中間膜第1層を形成し、前記第1層上に中間膜第2層を形成することで前記中間膜を形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項17】 請求項16において、前記中間膜の第1層上にエピタキシャル成長によって前記第2層が形成される、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項18】 請求項14乃至請求項17の何れか一項において、前記中間膜は、振動板として機能する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項19】 請求項14乃至請求項17の何れか一項において、前記中間膜は、バッファ層として機能する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項20】 請求項14乃至請求項19の何れか一項において、前記中間膜上に前記下部電極がエピタキシャル成長によって形成され、前記下部電極上に前記圧電体膜がエピタキシャル成長によって形成される、圧電体デバイスの製

造方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 4 乃至請求項 2 0 の何れか一項において、前記圧電体膜は、

$Pb (M_{1/3}N_{2/3}) O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb (M_{1/2}N_{1/2}) O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb (M_{1/2}N_{1/2}) O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb (M_{2/3}N_{1/3}) O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料 PMN と、

$Pb (Zr_xTi_{1-x}) O_3$  (PZT、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体  $PMN_y-PZT_{1-y}$  を含み、かつ

立方晶 (100)、正方晶 (001)、菱面体晶 (100)、擬立方晶 (100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 2】 請求項 1 4 乃至請求項 2 1 の何れか一項において、前記下部電極は、 $M_2RuO_4$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ )、 $RE_2NiO_4$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、 $REBa_2Cu_3O_x$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、 $MRuO_3$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ )、 $(RE, M)CrO_3$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, M=Ca, Sr, Ba$ )、 $(RE, M)MnO_3$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, M=Ca, Sr, Ba$ )、 $(RE, M)CoO_3$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, M=Ca, Sr, Ba$ )、 $RENiO_3$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、のいずれかあるいは固溶体を含み、かつ立方晶 (100)、正方晶 (001)、菱面体晶 (100)、擬立方晶 (100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 4 乃至請求項 2 2 の何れか一項において、前記中間膜のうち前記イオンビームアシスト法を用いて形成される部分は、フルオライト構造化合物によって形成される、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 4】 請求項 1 4 乃至請求項 2 2 の何れか一項において、前記中間膜のうち前記イオンビームアシスト法を用いて形成される部分は、NaCl 構造化合物によって形成される、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 1 4 乃至請求項 2 2 の何れか一項において、前記中間膜のうち前記イオンビームアシスト法を用いて形成される部分は、

フルオライト構造の  $RE_x (Zr_{1-y}Ce_y)_{1-x}O_{2-0.5x}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ,  $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ ) のいずれかあるいは固溶体、または、

パイロクロア構造の  $RE_2 (Zr_{1-y}Ce_y)_2O_7$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ,  $RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ ) のいずれかあるいは固溶体、のいずれかを含み、かつ立方晶 (100) 配向していることを特徴とする圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 6】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に圧電体膜を形成する工程と、前記圧電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた圧電体デバイスの製造方法であって、前記圧電体膜を形成する工程は、イオンビームアシスト法で第 1 層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第 2 層を形成する工程と、を備えた、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 7】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に圧電体膜を形成する工程と、前記圧電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた圧電体デバイスの製造方法であって、前記下部電極を形成する工程は、イオンビームアシスト法で第 1 層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第 2 層を形成する工程と、と備えた、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 8】 請求項 2 7 において、前記圧電体膜を、前記下部電極上にエピタキシャル成長させることにより形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 2 9】 基板上にバッファ層又は振動板として機能する中間膜を形

成する工程と、前記中間膜上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に圧電体膜を形成する工程と、前記圧電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた圧電体デバイスの製造方法であって、前記中間膜を形成する工程は、イオンビームアシスト法で面内配向の第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、を備えた、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項30】 請求項29において、前記中間膜上に、前記下部電極及び前記圧電体膜を順次エピタキシャル成長によって形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項31】 請求項26乃至請求項30の何れか一項において、前記第1層を形成する工程と前記第2層を形成する工程の組合せを複数回繰り返す、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項32】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に圧電体膜を形成する工程と、前記圧電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた圧電体デバイスの製造方法であって、前記圧電体膜の形成前に当該圧電体膜の被形成面にイオンビームを照射する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項33】 請求項32において、前記イオンビームの照射後、前記圧電体膜をエピタキシャル成長させることにより形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項34】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に圧電体膜を形成する工程と、前記圧電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた圧電体デバイスの製造方法であって、前記下部電極の形成前に当該下部電極の被形成面にイオンビームを照射する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項35】 請求項34において、前記イオンビームの照射後、前記下部電極及び前記圧電体膜を順次エピタキシャル成長させることにより形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項36】 基板上にバッファ層又は振動板として機能する中間膜を形成する工程と、前記中間膜上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に圧電体膜を形成する工程と、前記圧電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた

圧電体デバイスの製造方法であって、前記中間膜の形成前に当該中間膜の被形成面にイオンビームを照射する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 37】 請求項 36 において、前記イオンビームの照射後、前記中間膜、前記下部電極及び前記圧電体膜を順次エピタキシャル成長させることにより形成する、圧電体デバイスの製造方法。

【請求項 38】 請求項 1 乃至請求項 37 の何れか一項に記載の製造方法により圧電体デバイスを形成する工程と、

前記圧電体デバイスの前記圧電体膜の変形によって内容積が変化するキャビティを、前記圧電体デバイスの前記基板に形成する工程と、

を備えた液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 39】 請求項 38 に記載の製造方法により形成された液体吐出ヘッドを用いることを特徴とする、液体吐出装置の製造方法。

【請求項 40】 基板の上に下部電極を形成し、前記下部電極上にイオンビームアシスト法で強誘電体膜を形成し、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項 41】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に強誘電体膜の材料を含むゾルを塗布し乾燥及び脱脂して前駆体とした後焼成するプロセスの実行によって強誘電体膜を形成する工程と、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた強誘電体デバイスの製造方法であって、前記強誘電体膜を形成する工程において、前記脱脂後の少なくとも一回、前記前駆体にイオンビームを照射する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項 42】 請求項 40 又は請求項 41 において、前記強誘電体膜は、

$Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料 PMN と、

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT,  $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体 PMN

$y$ -PZT $_{1-y}$ を含み、かつ立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項43】 基板の上にイオンビームアシスト法で下部電極を形成し、前記下部電極上に強誘電体膜を形成し、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項44】 請求項43において、前記強誘電体膜は、  
Pb(M $_{1/3}$ N $_{2/3}$ )O $_3$  (M=Mg、Zn、Co、Ni、Mn、N=Nb、Ta)、Pb(M $_{1/2}$ N $_{1/2}$ )O $_3$  (M=Sc、Fe、In、Yb、Ho、Lu、N=Nb、Ta)、Pb(M $_{1/2}$ N $_{1/2}$ )O $_3$  (M=Mg、Cd、Mn、Co、N=W、Re)、Pb(M $_{2/3}$ N $_{1/3}$ )O $_3$  (M=Mn、Fe、N=W、Re)、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、

Pb(Zr $_x$ Ti $_{1-x}$ )O $_3$  (PZT、0.0 $\leq x \leq$ 1.0)との固溶体PMN $_y$ -PZT $_{1-y}$ を含み、かつ立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項45】 請求項43又は請求項44において、前記下部電極は、M $_2$ RuO $_4$  (M=Ca、Sr、Ba)、RE $_2$ NiO $_4$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、REBa $_2$ Cu $_3$ O $_x$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、MRuO $_3$  (M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)CrO $_3$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)MnO $_3$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、(RE、M)CoO $_3$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M=Ca、Sr、Ba)、RENiO $_3$  (RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、のい



れかあるいは固溶体を含み、かつ立方晶（１００）、正方晶（００１）、菱面体晶（１００）、擬立方晶（１００）、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項４６】 少なくとも一部にイオンビームアシスト法を用いることで基板上に中間膜を形成し、前記中間膜上に下部電極を形成し、前記下部電極上に強誘電体膜を形成し、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項４７】 請求項４６において、前記中間膜のうち下部電極側の部分の形成に、イオンビームアシスト法を用いる、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項４８】 請求項４６において、基板上に、イオンビームアシスト法で中間膜第１層を形成し、前記第１層上に中間膜第２層を形成することで前記中間膜を形成する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項４９】 請求項４６乃至請求項４８の何れか一項において、前記強誘電体膜は、

$Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$  ( $M=Mg, Zn, Co, Ni, Mn, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Sc, Fe, In, Yb, Ho, Lu, N=Nb, Ta$ )、 $Pb(M_{1/2}N_{1/2})O_3$  ( $M=Mg, Cd, Mn, Co, N=W, Re$ )、 $Pb(M_{2/3}N_{1/3})O_3$  ( $M=Mn, Fe, N=W, Re$ )、のいずれかあるいは混相からなるリラクサ材料PMNと、

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) との固溶体 $PMN_y-PZT_{1-y}$ を含み、かつ

立方晶（１００）、正方晶（００１）、菱面体晶（１００）、擬立方晶（１００）、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項５０】 請求項４６乃至請求項４９の何れか一項において、前記下部電極は、 $M_2RuO_4$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ )、 $RE_2NiO_4$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ )、 $REBa_2Cu_3O_x$  ( $RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm,$

Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)、 $\text{MRuO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca、Sr、Ba}$ )、 $(\text{RE、M})\text{CrO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M}=\text{Ca、Sr、Ba}$ )、 $(\text{RE、M})\text{MnO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M}=\text{Ca、Sr、Ba}$ )、 $(\text{RE、M})\text{CoO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、M}=\text{Ca、Sr、Ba}$ )、 $\text{RENiO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y}$ )、のいずれかあるいは固溶体を含み、かつ立方晶(100)、正方晶(001)、菱面体晶(100)、擬立方晶(100)、のいずれかの方向で配向していることを特徴とする強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項51】 請求項46乃至請求項50の何れか一項において、前記中間膜のうち前記イオンビームアシスト法を用いて形成される部分は、

フルオライト構造の $\text{RE}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y)_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0.0 \leq y \leq 1.0$ 、 $\text{RE}=\text{La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y}$ )のいずれかあるいは固溶体、または、

パイロクロア構造の $\text{RE}_2(\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{O}_7$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ 、 $\text{RE}=\text{La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y}$ )のいずれかあるいは固溶体、のいずれかを含み、かつ立方晶(100)配向していることを特徴とする強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項52】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に強誘電体膜を形成する工程と、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた強誘電体デバイスの製造方法であって、前記強誘電体膜を形成する工程は、イオンビームアシスト法で面内配向の第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、を備えた、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項53】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に

強誘電体膜を形成する工程と、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた強誘電体デバイスの製造方法であって、前記下部電極を形成する工程は、イオンビームアシスト法で面内配向の第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、を備えた、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項54】 基板上にバッファ層として機能する中間膜を形成する工程と、前記中間膜上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に強誘電体膜を形成する工程と、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた強誘電体デバイスの製造方法であって、前記中間膜を形成する工程は、イオンビームアシスト法で面内配向の第1層を形成する工程と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して第2層を形成する工程と、を備えた、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項55】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に強誘電体膜を形成する工程と、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた強誘電体デバイスの製造方法であって、前記強誘電体膜の形成前に当該強誘電体膜の被形成面にイオンビームを照射する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項56】 基板の上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に強誘電体膜を形成する工程と、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた強誘電体デバイスの製造方法であって、前記下部電極の形成前に当該下部電極の被形成面にイオンビームを照射する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項57】 基板上にバッファ層として機能する中間膜を形成する工程と、前記中間膜上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に強誘電体膜を形成する工程と、前記強誘電体膜上に上部電極を形成する工程とを備えた強誘電体デバイスの製造方法であって、前記中間膜の形成前に当該中間膜の被形成面にイオンビームを照射する、強誘電体デバイスの製造方法。

【請求項58】 請求項4.0乃至請求項57の何れか一項に記載の製造方法により強誘電体デバイスを形成する工程と、

前記強誘電体デバイスに対して選択的に信号電圧を印加する駆動回路を電氣的に接続する工程と、を備えた、強誘電体メモリの製造方法。

【請求項 5 9】 請求項 4 0 乃至請求項 5 7 の何れか一項に記載の製造方法により形成された強誘電体デバイスを用いることを特徴とする、電子機器の製造方法。

【請求項 6 0】 基板の上に、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記圧電体膜はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、圧電体デバイス。

【請求項 6 1】 基板の上に、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記下部電極はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、圧電体デバイス。

【請求項 6 2】 基板上に、中間膜、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記中間膜の少なくとも一部はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、圧電体デバイス。

【請求項 6 3】 請求項 6 2 において、  
前記中間膜のうち下部電極側の部分が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、圧電体デバイス。

【請求項 6 4】 基板上に、中間膜、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記中間膜は、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第 1 層と、当該第 1 層上に形成された第 2 層を含む、圧電体デバイス。

【請求項 6 5】 基板の上に、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記圧電体膜が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第 1 層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第 2 層とを備えた、圧電体デバイス。

【請求項 6 6】 基板の上に、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記下部電極が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第 1 層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第 2 層とを備えた、圧電体デバイス。

【請求項 6 7】 基板上に、バッファ層又は振動板として機能する中間膜、

下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記中間膜は、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えた、圧電体デバイス。

【請求項68】 基板の上に、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記下部電極又は前記圧電体膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されている、圧電体デバイス。

【請求項69】 基板上に、バッファ層又は振動板として機能する中間膜、下部電極、圧電体膜及び上部電極を形成してなる圧電体デバイスであって、前記中間膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されている、圧電体デバイス。

【請求項70】 請求項60乃至請求項69の何れか一項に記載の圧電体デバイスを備えた液体吐出ヘッドであって、前記基板に、前記圧電体膜の変形によって内容積が変化するキャビティを形成した、液体吐出ヘッド。

【請求項71】 請求項70に記載の液体吐出ヘッドを備えた液体吐出装置。

【請求項72】 基板の上に、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記強誘電体膜はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、強誘電体デバイス。

【請求項73】 基板の上に、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記下部電極はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、強誘電体デバイス。

【請求項74】 基板上に、中間膜、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記中間膜の少なくとも一部はイオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、強誘電体デバイス。

【請求項75】 請求項74において、

前記中間膜のうち下部電極側の部分が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の膜である、強誘電体デバイス。

【請求項76】 基板上に、中間膜、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を

形成してなる強誘電体デバイスであって、前記中間膜は、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、当該第1層上に形成された第2層を含む、強誘電体デバイス。

【請求項77】 基板の上に、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記強誘電体膜が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えた、強誘電体デバイス。

【請求項78】 基板の上に、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記下部電極が、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えた、強誘電体デバイス。

【請求項79】 基板上に、バッファ層として機能する中間膜、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記中間膜は、イオンビームアシスト法で形成された面内配向の第1層と、イオンビームアシストを止めて堆積を継続して形成された第2層とを備えた、強誘電体デバイス。

【請求項80】 基板の上に、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記下部電極又は前記強誘電体膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されている、強誘電体デバイス。

【請求項81】 基板上に、バッファ層として機能する中間膜、下部電極、強誘電体膜及び上部電極を形成してなる強誘電体デバイスであって、前記中間膜の被形成面が、イオンビーム照射により面内配向されている、強誘電体デバイス。

【請求項82】 請求項72乃至請求項81の何れか一項に記載の強誘電体デバイスと、

前記強誘電体デバイスに対して電氣的に接続され、選択的に信号電圧を印加する駆動回路と、を備えた、強誘電体メモリ。

【請求項83】 請求項72乃至請求項81の何れか一項に記載の強誘電体デバイスを備えることを特徴とする、電子機器。

## 要約

基板（１１、５２）の上に中間膜（１５、１２、５３）を形成し、前記中間膜上に下部電極（１３、５４２）を形成し、前記下部電極上にイオンビームアシスト法で強誘電体膜（２４）又は圧電体膜（５４３）を形成し、前記強誘電体膜又は圧電体膜上に上部電極（２５、５４１）を形成する。強誘電体膜又は圧電体膜は、ＰＺＴ、ＢＳＴ又はリラクサ材料によって形成される。中間膜、下部電極、強誘電体膜又は圧電体膜のいずれかの形成時にイオンビームアシスト法を用いることにより、面内配向の圧電体膜又は強誘電体膜を備えた圧電体デバイス又は強誘電体デバイスを効率良く製造することができる。